ANNALEN
DER
PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 68
DER GANZEN REIHE 373. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT EINER FIGURENTAFEL

1922

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

S B.S.
BERLIN

Ann 7d.
8.38
1-25

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE

Inhalt.

Vierte Folge. Band 68

Neuntes Heft.

		Seite
1.	A. H. Bucherer. Gravitation und Quantentheorie	1
2.	Roland von Eötvös †, Desiderius Pekár und Eugen Fekete. Beiträge zum Gesetze der Proportionalität von Trägheit und Gravität	11
3.	G. Borelius. Zur Theorie einer neuen Umwandlungserscheinung in Metallen	67

Ausgegeben am 20. Juli 1922.

Zehntes Heft.

1.	L. C. Glaser. Über das Spektrum des Beryllium und eine bemerkenswerte Beziehung desselben zu dem des Aluminium. (Hierzu Tafel I.)	73
2.	Hilding Faxén. Der Widerstand gegen die Bewegung einer starren Kugel in einer zähen Flüssigkeit, die zwischen zwei parallelen ebenen Wänden eingeschlossen ist	89
3.	J. Herweg und G. Mie. Die Zahl der von sehr schwachen Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen.	120
4.	G. Szivessy. Der Temperaturkoeffizient der magnetischen Doppelbrechung	127

Seite

5. B. Gudden und R. Pohl. Über den ZnSCu-Phosphor . . . 154
6. W. Schottky. Zur Berechnung und Beurteilung des Schrot-effektes. (Bemerkungen zu der Notiz von Herrn J. B. Johnson.) 157

Ausgegeben am 20. Juli 1922.

Elftes Heft.

1. W. Pauli jr. Über das Modell des Wasserstoffmolekülions . 177
2. Franz Simon. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen 241

Ausgegeben am 3. August 1922.

Zwölftes Heft.

1. Franz Selety. Beiträge zum kosmologischen Problem . . 281
2. Walther Deutsch. Bewegung und Ladung der Elektrizitäts-träger im Zylinderkondensator 335
3. F. Harms und H. Niebauer. Über einwellige Systeme mit gekoppelten Schwingungskreisen 345
4. O. E. Frivold. Einfluß kleiner Mengen von Eisen auf die Suszeptibilität diamagnetischer Elemente. (Zweite Mitteilung.) 356

Ausgegeben am 17. August 1922.

Dreizehntes Heft.

1. Ernst Wagner und H. Kulenkampff. Die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge an Kalkspat und Steinsalz. 369
2. Johannes Rosenberg. Ein Beitrag zur Theorie der Licht-zerstreuung kugelförmiger Medien und Berechnungen für das nach zweimaliger Innenreflexion austretende Lichtbüschel . . 414
3. K. R. Koch und R. Dieterle. Die Elastizität einiger Metalle und Legierungen bis zu Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt naheliegen; B. Elastizitätsmodul 441
4. B. Wwedensky und K. Theodortschik. Über die Abhängig-keit der Permeabilität der Eisendrähte von der Frequenz im Wellenlängenbereich von 54 bis 705 m 463

Ausgegeben am 31. August 1922.

Vierzehntes Heft.

Seite

1. W. Schottky. Zur statistischen Fundamentierung der chemischen Thermodynamik 481
2. A. H. Bucherer. Gravitation und Quantentheorie. II . . . 545
3. W. Hallwachs, M. Sende und H. Simon. Bemerkung zu dem Referat in den Physikalischen Berichten über unsere Arbeiten über „Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes“ . 551

Ausgegeben am 14. September 1922.

Fünfzehntes und sechzehntes Heft.

1. P. Lenard. Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid 553
2. Maximilian Camillo Neuburger. Der Feinbau der Atomkerne und die Veränderung des Coulombschen Gesetzes im Innern der Kerne. I. Die Atomkerne von Lithium und Isohelium 574
3. Georg Jaffé. Grundriß einer Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes 583

Ausgegeben am 4. Oktober 1922.

Nachweis zu der Figurentafel.

Tafel I. L. C. Glaser.

1922. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68

1. *Gravitation und Quantentheorie;* *von A. H. Bucherer.*

Die Einsteinsche Theorie nimmt erkenntnistheoretisch eine eigenartige Stellung ein. Während sie die fundamentalen Begriffe der Physik erweitert und ergänzt und zur Entdeckung neuer Gesetzmäßigkeiten führt, knüpft sie nicht an die konkreten Bilder der Erscheinungswelt an und bringt keine Aufklärung über das eigentliche Wesen der Gravitation; sie verknüpft die Schwerkraft nicht mit anderen Eigenschaftsgrößen der Materie.

Vielen Physikern hat sich die Überzeugung aufgedrängt, daß der abstrakten Einsteinschen Theorie ein physikalisches Gegenstück entsprechen müsse, mit anderen Worten, daß sich die Einsteinschen Gravitationseffekte aus einer sinnfälligen Hypothese ableiten lassen. Die dahingehenden Bestrebungen sind bekannt. Ich verweise besonders auf die gedankenreiche, bedeutende Arbeit P. Lenards, „Äther und Uräther".

I.

Ich glaube in der Quantenhypothese eine Grundlage zur Erklärung dieser Effekte gefunden zu haben. Zu den weiteren Voraussetzungen, auf die ich mich stütze, gehört das Resultat der Maxwellschen Theorie, daß der Energie E eine träge Masse zuzuordnen ist:

$$m = \frac{E}{v^2},$$

wo v die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Schließlich ordne ich der Energie eine schwere Masse zu auf Grund der Versuche Zeemans und Southerns.

Wir betrachten zunächst folgenden Vorgang. Wir bringen ein Lichtquant von der Frequenz n_0 unter maximaler Arbeitsleistung aus dem Unendlichen auf die Entfernung r von einem Zentralkörper. Hierbei wird eine Arbeit $\mu m/r$ gewonnen

wenn m die Masse des Lichtquants bedeutet. Da die Energie des Lichtquants um denselben Betrag abnimmt, und hierdurch seine Frequenz von n_0 auf n sinkt, so ergibt sich die Beziehung:

$$(2) \qquad \begin{cases} h n = h n_0 - \frac{\mu m}{r} \\ h n = h n_0 \left(1 - \frac{\mu m}{r h n_0}\right). \end{cases}$$

Gemäß Gleichung (1) können wir für die Energie $h n_0$ des Lichtquants $m_0 v^2$ setzen, wobei m_0 den Wert der Masse außerhalb des Gravitationsfeldes bedeutet. Es ergibt sich:

$$(3) \qquad n = n_0 \left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2}\right).$$

Findet z. B. die Schwingung auf der Oberfläche der Sonne statt, wo $r = R$, so wird:

$$(4) \qquad -\frac{\Delta n}{n} = \frac{\mu}{R v_0^2}$$

oder, wenn λ die Wellenlänge bezeichnet:

$$(5) \qquad \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{\mu}{R v_0^2}.$$

Es tritt also eine Verschiebung der Linien des Sonnenspektrums auf gegenüber den außerhalb des Gravitationsfeldes gemessenen Linien. Da wegen der Größe des Abstandes der Erde von der Sonne die Verhältnisse so liegen, als ob die Beobachtung im Unendlichen stattfände, so wird der Erdbeobachter eine Verschiebung nach Gleichung (5) messen. Einstein findet denselben Wert für die Rotverschiebung. Auch haben K. Försterling und Mohorovičic schon unter Benutzung der Quantentheorie diese Gleichung abgeleitet, wie ich nachträglich gefunden habe.

Da die Lichtquanten neutrale Körper darstellen, so liegt es nahe, eine solche Einwirkung eines Schwerefeldes auf beliebige frei schwingende oder frei rotierende Körper auszudehnen[1]), *gleichgültig, unter welcher Kraftwirkung sie sich bewegen.*

1) Um die Planetenbewegung einzuschließen, kennzeichne der Index 0 die Werte, die bei Gültigkeit der Formeln der klassischen Mechanik bestehen würden.

Betrachtet man die Vorgänge der Emission und der Absorption, bei denen Teile der Atommassen in Strahlungsmassen und letztere in Atommassen übergehen, so wäre es nicht folgerichtig, bei diesen Übergängen eine Wechselwirkung verschiedenartiger Massengattungen anzunehmen.

Es gilt daher ganz allgemein für beliebige Körper:

$$(6) \qquad n = n_0\left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2}\right) \text{ oder } \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_r = \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0\left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2}\right),$$

wo $\frac{d\varphi}{dt}$ die Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Der Index 0 bedeutet, daß sich der Wert der betreffenden Größe auf seine Stelle außerhalb des Gravitationsfeldes bezieht.[1])

Rotiert ein Körper unter der Einwirkung einer Kraft außerhalb des Gravitationsfeldes, und bezeichnen wir seine kinetische Energie mit E, wo

$$E_0 = \frac{1}{2} m_0 R^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2,$$

so ist seine Energie im Abstande r vom Zentralkörper:

$$(7) \qquad E = \frac{1}{2} m R^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2.$$

Daher ist

$$\frac{E}{E_0} = \frac{m}{m_0}\left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right).$$

Da aber nach Gleichung (4)

$$\frac{h n}{h n_0} = \frac{E}{E_0} = 1 - \frac{\mu}{r v_0^2},$$

so folgt für eine rotierende Masse:

$$(8) \qquad m = m_0\left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right),$$

und unter Zuhilfenahme von (3) für Kreisbewegungen:

$$(9) \qquad v^2 = v_0^2\left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right).$$

Diese Gleichung besagt, daß die Lichtgeschwindigkeit im Schwerefelde nur durch den Abstand vom Zentralkörper be-

---

1) Vgl. Anm. 1 auf vorhergehender Seite.

stimmt ist. Die Bewegung findet also so statt, als ob sie kräftefrei, aber in nichteuklidischem Raume vor sich ginge.

Aus Gleichung (6) wollen wir folgern, daß bei einer Zerlegung der Geschwindigkeit in eine radiale und dazu senkrechte Komponente, abweichend von der klassischen Mechanik die Gleichung besteht für die Lichtenergie:

$$E = \left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + r^2\left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2\right]\left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right). \tag{10}$$

II. Die Lichtablenkung im Gravitationsfeld.

Da ein Lichtstrahl einen Energiestrom darstellt und deshalb auch einen Massenstrom, so wird er im Schwerefeld wie jede andere Masse abgelenkt werden. Man denke sich einen aus dem Unendlichen kommenden Lichtstrahl, der die Sonnenoberfläche streift. Um welchen Winkel wird er von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt werden? Seine Bewegung ist bestimmt durch Gleichung (10).

$$\left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right)\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + r^2\left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2\right] = v_0^2\left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right). \tag{11}$$

Zur Eliminierung von t benutzen wir den Flächensatz:

$$\text{Es ist: } \frac{r^2}{1}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0 = L. \tag{12}$$

Eliminiert man t vermittelst dieser Gleichung und setzt x für $\frac{1}{r}$, so findet man

$$\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)_0^2 + \left(1 - \frac{2\mu x}{v_0^2}\right)x^2 = \frac{v_0^2}{L^2}. \tag{13}$$

Diese Gleichung läßt sich auch schreiben:

$$\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)_0^2 = \left(\frac{v_0^2}{L^2} - x^2\right)\left(1 + \frac{2\mu x^3}{v_0^2\left(\frac{v_0^2}{L^2} - x^3\right)}\right).$$

$$\frac{dx}{\sqrt{\frac{v_0^2}{L^2} - x^2}} - \frac{\frac{\mu x^3}{v_0^2}dx}{\left(\frac{v_0^2}{L^2} - x^3\right)^{\frac{1}{2}}} = d\varphi. \tag{14}$$

Dieser Ausdruck ist leicht zu integrieren und liefert:

$$\arcsin x\frac{L}{v}-\frac{\frac{2v_0^2}{L^2}-x^2}{\sqrt{\frac{v_0^2}{L^2}-x^2}}=\varphi.$$

$$x=\frac{v_0}{L}\sin\left(\varphi+\frac{\frac{2v_0^2}{L^2}-x^2}{\sqrt{\frac{v_0^2}{L^2}-x^2}}\right). \tag{15}$$

Nach dieser Gleichung wird x ein Maximum, wenn die rechte Seite den Wert $\frac{v_0}{L}$ annimmt, dann ist r ein Minimum, d. h. gleich dem Sonnenradius R. Also $R=\frac{L}{v}$.

Geht der Strahl, aus dem Unendlichen kommend, den Sonnenrand streifend, nach dem Unendlichen zurück, so geht der Wert von x von null über $1/R$ wieder auf null über. Setzt man in Gleichung (15) x gleich null, so wird

$$\varphi=-\frac{2\mu}{Lv}=-\frac{2\mu}{Rv^2}. \tag{16}$$

Wird x über den Wert $1/R$ gehend nochmals null, so ist die Ablenkung doppelt so groß, da nach Gleichung (15) die durch das Perihel geteilten Kurvenstücke symmetrisch, d. h. kongruent sind. Die Totalablenkung α beträgt daher

$$\alpha=\frac{4\mu}{Rv_0^2}. \tag{17}$$

Setzt man die Konstanten ein, so erhält man

$$\alpha=1{,}7''.$$

III. Die Perihelbewegung des Merkur.

Es ist das Verdienst Gerbers, auf Grund der Annahme, daß Gravitationswirkungen sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten, Berechnungen der Merkurbahn versucht zu haben. Er gelangt — allerdings vermittelst falscher Schlüsse — zu einer mit der Einsteinschen identischen Formel für die Perihelbewegung. Auf dieselbe fundamentale Grundlage stützen

sich die Versuche einer Berechnung unter Heranziehung der speziellen Relativitätstheorie. Streng genommen gehört die Planetenbewegung nicht in dieses Gebiet. Aber gewisse Ergebnisse dieser Theorie müssen doch annähernd auf die Planetenbewegung anwendbar sein. Diese Annahme erhält eine Stütze durch die Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten kreisender Elektronen, bei denen ganz analoge Verhältnisse obwalten. A. Sommerfeld konnte nämlich, gestützt auf den von mir und anderen erbrachten Nachweis der Gültigkeit der relativistischen Massenformel aus der Feinstruktur gewisser Spektren schließen, daß die Masse des in elliptischen Bahnen sich bewegenden Elektrons tatsächlich gemäß dieser Formel veränderlich ist. Es ist natürlich unstatthaft, nun rückwärts aus den Berechnungen der Feinstruktur auf die Richtigkeit der Massenformel zu schließen. Hierzu fehlt die Theorie der kreisenden Elektronen.

Unter anderem war bei früheren Berechnungen der Perihelbewegung auf dieser Grundlage übersehen worden, daß die Bewegung des Beobachters eine Rolle spielt. Mit Unrecht findet man daher in der Literatur die Angabe, die spezielle Relativität liefere 7″ in 100 Erdjahren.

Wir wenden uns nunmehr der Untersuchung der Merkurbewegung auf Grund unserer Hypothesen zu.

Diese Bewegung werde von einem außerhalb des Schwerefeldes befindlichen Beobachter wahrgenommen. Da wir zwischen den Massen der Lichtquanten und denen der gewöhnlichen Materie keinen prinzipiellen Unterschied machen, so gilt für die Bewegungsenergie der letzteren, analog (11):

$$(18)\quad \begin{cases} \left(1+\frac{\mu}{r v_0^2}\right)\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + r^2\left(1-\frac{2\mu}{r v^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2\right] \\ \qquad = -\int_\infty^r \frac{2\mu}{r^2}\left(1+\frac{\mu}{r v_0^2}\right) dr - K. \end{cases}$$

Führt man die Integration aus, so ergibt sich bei etwas geändertem Werte von μ

$$(19)\quad \left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + r^2\left(1-\frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2 = \frac{2\mu'}{r}\left(1-\frac{1}{2}\,\frac{\mu}{r v_0^2}\right) - K.$$

Um t zu eliminieren, benutzen wir den Flächensatz:

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = L. \tag{20}$$

und erhalten, indem wir noch x für $\frac{1}{r}$ schreiben:

$$\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)^2 + x^2 = \frac{2\mu x}{L^2} + \frac{2\mu x^3}{v_0^2} - \frac{\mu^2 x^2}{L^2 v_0^2} - K. \tag{21}$$

Das Ergebnis ist eine Perihelbewegung von 36″ in hundert Erdjahren.

Unsere Lösung bezieht sich, wie schon bemerkt, auf den Standort eines außerhalb des Gravitationsfeldes befindlichen Beobachters. Verlegen wir den ruhenden Standort in das Schwerefeld, etwa im Abstande ϱ des Erdradius von der Sonne, so sind die Überlegungen, die zur Gleichung (6) geführt haben, entsprechend zu ändern. Indem nämlich das Lichtquant nunmehr anstatt aus der Unendlichkeit herangebracht zu werden, aus der Entfernung ϱ auf den Abstand r gebracht wird, gewinnt man die maximale Arbeit $\frac{\mu m}{r} - \frac{\mu m}{\varrho}$ und es ergeben sich die Beziehungen:

$$\begin{cases} n = n_\varrho \left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2} + \frac{\mu}{\varrho v_0^2}\right) \\ m = m_\varrho \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2} - \frac{\mu}{\varrho v_0^2}\right). \end{cases} \tag{22}$$

Man sieht leicht, daß man anstatt der Gleichung (21) folgende erhält:

$$\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)_\varrho^2 + \frac{1}{r^2} = \frac{2\mu}{r L^2} + \frac{2\mu}{r^2 v_0^2} - \frac{2\mu}{r^2 \varrho v_0^2} - \frac{\mu^2}{L^2 r^2 v_0^2} - K. \tag{23}$$

Behandelt man ϱ wegen der geringen Exzentrizität der Erdbahn als Konstante, so ergibt eine Lösung der Gleichung (23) den Wert von 30″,4 für 100 Erdjahre.

Ein im Abstande ϱ von der Sonne ruhender, d. h. an der Erdbewegung nicht teilnehmender Beobachter würde daher

sich die Versuche einer Berechnung unter Heranziehung der speziellen Relativitätstheorie. Streng genommen gehört die Planetenbewegung nicht in dieses Gebiet. Aber gewisse Ergebnisse dieser Theorie müssen doch annähernd auf die Planetenbewegung anwendbar sein. Diese Annahme erhält eine Stütze durch die Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten kreisender Elektronen, bei denen ganz analoge Verhältnisse obwalten. A. Sommerfeld konnte nämlich, gestützt auf den von mir und anderen erbrachten Nachweis der Gültigkeit der relativistischen Massenformel aus der Feinstruktur gewisser Spektren schließen, daß die Masse des in elliptischen Bahnen sich bewegenden Elektrons tatsächlich gemäß dieser Formel veränderlich ist. Es ist natürlich unstatthaft, nun rückwärts aus den Berechnungen der Feinstruktur auf die Richtigkeit der Massenformel zu schließen. Hierzu fehlt die Theorie der kreisenden Elektronen.

Unter anderem war bei früheren Berechnungen der Perihelbewegung auf dieser Grundlage übersehen worden, daß die Bewegung des Beobachters eine Rolle spielt. Mit Unrecht findet man daher in der Literatur die Angabe, die spezielle Relativität liefere 7″ in 100 Erdjahren.

Wir wenden uns nunmehr der Untersuchung der Merkurbewegung auf Grund unserer Hypothesen zu.

Diese Bewegung werde von einem außerhalb des Schwerefeldes befindlichen Beobachter wahrgenommen. Da wir zwischen den Massen der Lichtquanten und denen der gewöhnlichen Materie keinen prinzipiellen Unterschied machen, so gilt für die Bewegungsenergie der letzteren, analog (11):

$$(18)\quad \begin{cases} \left(1+\frac{\mu}{r v_0^2}\right)\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + r^2\left(1-\frac{2\mu}{r v^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2\right] \\ \qquad = -\int_{\infty}^{r} \frac{2\mu}{r^2}\left(1+\frac{\mu}{r v_0^2}\right) dr - K. \end{cases}$$

Führt man die Integration aus, so ergibt sich bei etwas geändertem Werte von μ

$$(19)\quad \left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + r^2\left(1-\frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2 = \frac{2\mu'}{r}\left(1-\frac{1}{2}\,\frac{\mu}{r v_0^2}\right) - K.$$

Um t zu eliminieren, benutzen wir den Flächensatz:

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = L. \tag{20}$$

und erhalten, indem wir noch x für $\frac{1}{r}$ schreiben:

$$\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)^2 + x^2 = \frac{2\mu x}{L^2} + \frac{2\mu x^3}{v_0^2} - \frac{\mu^2 x^2}{L^2 v_0^2} - K. \tag{21}$$

Das Ergebnis ist eine Perihelbewegung von 36″ in hundert Erdjahren.

Unsere Lösung bezieht sich, wie schon bemerkt, auf den Standort eines außerhalb des Gravitationsfeldes befindlichen Beobachters. Verlegen wir den ruhenden Standort in das Schwerefeld, etwa im Abstande ϱ des Erdradius von der Sonne, so sind die Überlegungen, die zur Gleichung (6) geführt haben, entsprechend zu ändern. Indem nämlich das Lichtquant nunmehr anstatt aus der Unendlichkeit herangebracht zu werden, aus der Entfernung ϱ auf den Abstand r gebracht wird, gewinnt man die maximale Arbeit $\frac{\mu m}{r} - \frac{\mu m}{\varrho}$ und es ergeben sich die Beziehungen:

$$\begin{cases} n = n_\varrho \left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2} + \frac{\mu}{\varrho v_0^2}\right) \\ m = m_\varrho \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2} - \frac{\mu}{\varrho v_0^2}\right). \end{cases} \tag{22}$$

Man sieht leicht, daß man anstatt der Gleichung (21) folgende erhält:

$$\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)_\varrho^2 + \frac{1}{r^2} = \frac{2\mu}{r L^2} + \frac{2\mu}{r^2 v_0^2} - \frac{2\mu}{r^2 \varrho v_0^2} - \frac{\mu^2}{L^2 r^2 v_0^2} - K. \tag{23}$$

Behandelt man ϱ wegen der geringen Exzentrizität der Erdbahn als Konstante, so ergibt eine Lösung der Gleichung (23) den Wert von 30″,4 für 100 Erdjahre.

Ein im Abstande ϱ von der Sonne ruhender, d. h. an der Erdbewegung nicht teilnehmender Beobachter würde daher

eine kleinere Perihelbewegung messen müssen, und die Rotationsgeschwindigkeit würde ihm auch weniger verlangsamt erscheinen als dem außerhalb des Schwerefeldes befindlichen. Das läßt sich aus Gleichung (22) leicht verständlich machen, denn danach würden Lichtschwingungen, gemessen im Abstande ϱ, gegen solche, gemessen im Abstande $r = \infty$, verlangsamt erscheinen, und da die Atome, die die Lichtquanten emittieren, als Uhren aufgefaßt werden können, so müßten Uhren im Abstande ϱ langsamer gehen als solche im Abstande $r = \infty$.

Aus dieser Betrachtung können wir einen weiteren Schluß ziehen. Ein im Abstande ϱ ruhender Beobachter vergleiche seine Uhr mit einer im Abstande r des Merkur befindlichen, ebenfalls ruhenden. Er konstatiert, daß letztere im Verhältnis:

$$1 : \left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2} + \frac{\mu}{\varrho v_0^2}\right)$$

langsamer geht.

Nun läßt er letztere Uhr sich mit einer gewissen Geschwindigkeit, es sei die Erdgeschwindigkeit u_ϱ, bewegen, dann geht diese Uhr gegen seine ruhende bekanntlich im Verhältnis $1 : \sqrt{1 - \frac{u_\varrho^2}{v_0^2}}$ langsamer. Dieselbe Uhr geht aber auch in diesem Verhältnis langsamer, wenn umgekehrt der Beobachter im Abstande ϱ sich mit der Geschwindigkeit u_ϱ bewegt und die Uhr im Abstande r ruht. In letzterer Lage befindet sich ein Erdbewohner, der seine Uhr mit der im Abstande r vom Zentralkörper befindlichen vergleicht.

Seine Uhr geht langsamer im Verhältnis:

$$1 : \left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2} + \frac{\mu}{\varrho v_0^2}\right)\sqrt{1 - \frac{u_\varrho^2}{v_0^2}} \tag{24}$$

oder

$$1 : \left(1 - \frac{\mu}{r v_0^2} + \frac{\mu}{\varrho v_0^2} - \frac{1}{2}\frac{u_\varrho^2}{v_0^2}\right).$$

Anstatt der Beziehungen (22) hat man daher für einen beobachtenden Erdbewohner:

$$(24a)\qquad \begin{cases} n = n_\varrho' \left(1 - \dfrac{\mu}{r v_0^2} + \dfrac{\mu}{\varrho v_0^2} - \dfrac{1}{2}\dfrac{u_\varrho^2}{v_0^2}\right) \\ m = m_\varrho' \left(1 + \dfrac{\mu}{r v_0^2} - \dfrac{\mu}{\varrho v_0^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{u_\varrho^2}{v_0^2}\right). \end{cases}$$

Nun ist:

$$(25)\qquad \frac{u_\varrho^2}{v_0^2} = \frac{2\mu}{\varrho v_0^2} - K.$$

Daher geht die Gleichung (24a) über in:

$$(26)\qquad \begin{cases} n = n_\varrho' \left(1 - \dfrac{\mu}{r v_0^2} + K\right) \\ m = m_\varrho' \left(1 + \dfrac{\mu}{v_0^2 r} - K\right). \end{cases}$$

Vernachlässigen wir die kleine Exzentrizität der Erdbahn und behandeln ϱ wieder als Konstante, so nimmt K den Wert $\frac{\mu}{\varrho v_0^2}$ an, wodurch die Gleichungen (26) übergehen in:

$$(27)\qquad \begin{cases} n = n_o' \left(1 - \dfrac{\mu}{r v_0^2} + \dfrac{\mu}{2\varrho v_0^2}\right) \\ m = m_\varrho' \left(1 + \dfrac{\mu}{r v_0^2} - \dfrac{\mu}{2\varrho v_0^2}\right). \end{cases}$$

Wir können nun das aus der Betrachtung der Uhren gewonnene Ergebnis auf das System Sonne—Merkur anwenden, und um die Analogie zu versinnbildlichen, können wir uns dieses System selbst als Uhr denken, dessen Zeiger der von der Sonne nach dem Merkur gezogene Radiusvektor ist. Verfahren wir dann ganz analog wie bei der Ableitung der Gleichungen (21) und (23), so erhalten wir:

$$(28)\qquad \left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\varphi}\right)^2 + \frac{1}{r^2} = \frac{2\mu}{r L^2} + \frac{2\mu}{r^3 v_0^2} - \frac{\mu}{r^2 \varrho v_0^2} - \frac{\mu}{r^3 v_0^2} - K.$$

Diese Gleichung liefert rund 33″ Drehung der Merkurbahn in 100 Erdjahren. Das Endresultat unserer Berechnung ergibt sich demgemäß um rund 3″ kleiner als das Einsteinsche.

Nach der allgemeinen Relativitätstheorie ist die Bahn eines materiellen Punktes eine geodätische Linie im Raum-

Zeitkontinuum, und als solche vom frei beweglichen Bezugssystem unabhängig. Das Ergebnis unserer Berechnung weist diese Invarianz nicht auf.

Überblicken wir das Ergebnis unserer Untersuchung, so erkennen wir, daß sich die Einwirkung des Schwerefeldes auf freie Bewegungen aus dem Fundamentalsatz der Quantentheorie, daß die Energie eines Lichtquants proportional seiner Frequenz sei, ableiten läßt. Hierbei haben wir noch die Verallgemeinerung eingeführt, daß die gewöhnliche Materie denselben Einflüssen unterworfen sei wie die Masse der Lichtquanten.

(Eingegangen 3. März 1922.)

2. *Beiträge zum Gesetze der Proportionalität von Trägheit und Gravität;* *von Roland v. Eötvös †, Desiderius Pekár und Eugen Fekete.*

Diese Abhandlung ist jene Bewerbungsschrift, welcher der erste Preis aus der Benckeschen Stiftung für das Jahr 1909 von der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen zuerkannt wurde. Ihr Erscheinen war bis jetzt aus dem Grunde aufgeschoben, weil neue gleichartige Untersuchungen mit vervollkommneten Eötvösschen Drehwagen eine noch größere Genauigkeit versprochen haben. Neuerlich wurde aber die Eötvössche Drehwage in Ungarn zu praktischen Forschungen, zu Bergschürfungen verwendet, welche dann immer und immer, in größeren Rahmen ausgeführt, die Fortsetzung der oben erwähnten Untersuchungen verhindert haben. Mit Rücksicht aber auf das große Interesse, welches sich für die genauen experimentellen Resultate dieser Bewerbungsschrift — besonders wie für das Postulat der allgemeinen Relativitätstheorie von Einstein — kundtat, denken die Verfasser die Mitteilung dieses Aufsatzes der Öffentlichkeit nicht mehr vorenthalten zu wollen. Sie glauben damit auch der Absicht von Baron Roland v. Eötvös nachzukommen, der selbst schon die Veröffentlichung vorbereitete, an der Vollendung aber durch seinen am 8. April 1919 erfolgten Tod verhindert wurde. Das Original dieser Bewerbungsschrift hätte einen Umfang von beiläufig 10 Druckbogen, weshalb eine erhebliche Verkürzung der Abhandlung nötig war, ohne aber die Originalität der Arbeit verloren gehen zu lassen. So in erster Reihe wurden die Beobachtungen enthaltenden langen Tabellen und auch jene Teile ausgelassen, die das Wesen des Ganzen nicht beeinträchtigen.

1. Die Aufgabe, wie sie hier aufgefaßt und behandelt wurde.

Das Newtonsche Gesetz läßt sich folgenderweise aussprechen: Jeder kleinste Teil eines Körpers zieht jeden anderen solchen mit einer Kraft an, deren Richtung mit der Ver-

bindungslinie beider Teile zusammenfällt und deren Größe dem Produkt ihrer Massen direkt und dem Quadrat ihres Abstandes voneinander umgekehrt proportional ist. Sind also M und m die beiden Massenteile und r ihr Abstand, so ist die Größe ihrer gegenseitigen Anziehung

$$P = f \frac{M \cdot m}{r^2} .$$

Entsprechend den Prinzipien der Galilei-Newtonschen Mechanik ist dann die Beschleunigung des Massenteiles m gegen M

$$\gamma = f \frac{M}{r^2} .$$

Proportionalität von Trägheit und Gravität ist also gleichbedeutend damit, daß f eine konstante Größe sei (Gravitationskonstante).

Es soll nun hauptsächlich durch Beobachtungen mit der Eötvösschen Drehwage erforscht werden, inwiefern die Gravitationserscheinungen dieser Forderung entsprechen.

Die Untersuchungen werden in dieser Arbeit nach zwei Richtungen geführt, erstens bezüglich der Frage, ob die gravitationelle Anziehung von der Beschaffenheit der Körper abhängig ist, zweitens bezüglich der mit dieser ersten eng verbundenen Frage, ob sich eine Beeinflussung der Anziehung eines Körpers durch die Anwesenheit anderer Körper fühlbar machen könne, ähnlich wie dies bei Wirkungen anderer Art der Fall ist, so bei den Erscheinungen der magnetischen und elektrischen Induktionen und insbesondere der Wärme- und Lichtabsorption.

Versuche mit radioaktiven Körpern sollen in einem besonderen Abschnitte dieser Schrift behandelt werden.

2. Über Beobachtungen zur Entscheidung der Frage, ob die Gravitation von der materiellen Beschaffenheit der Körper abhängig sei.

Vor allem haben wir hier der Beweisgründe zu gedenken, welche Newton selbst in seinen Prinzipien für die Proportionalität von Trägheit und Gravität verschiedener Körper anführt. Dieselben sind zweifacher Art: *astronomische*, die sich besonders auf die Bewegung der Jupitertrabanten beziehen, und *terrestrische*, die sich auf Beobachtungen des freien Falles

und der pendelnden Bewegung materiell verschiedener Körper stützen. Beide Arten der Beweisführung ergeben nach Newton als Resultat, daß, obwohl eine Verschiedenheit von nur $^1/_{1000}$ der gravitationellen Anziehungskraft von verschiedenen Körpern gleicher Masse und gleicher Lage durch solche Beobachtungen erkannt werden müßte, die gravitationelle Anziehung von der substantiellen Beschaffenheit der Körper unabhängig zu sein scheint.

Der nach Newtons Zeiten sich unaufhaltsam entwickelnde Fortschritt in der Kunst der Beobachtung irdischer und himmlischer Bewegungen ermöglichte später auch eine verfeinerte Ausführung dieser seinem Gesetze zugrunde liegenden Untersuchungen. So wollen wir hier besonders auf die klassischen Pendelbeobachtungen Bessels hinweisen, durch welche die Grenze einer immerhin noch möglichen Verschiedenheit der Anziehung verschiedener Körper von $^1/_{1000}$ auf $^1/_{60000}$ verschoben wurde.

Noch viel beträchtlicher, bis zu $^1/_{20000000}$, wurde diese Grenze in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Eötvös herabgesetzt, der unser empfindlichstes Instrument, die Drehwage, sich zu diesem Zwecke dienstbar gemacht hatte. Die Methode und die Resultate dieser Untersuchung sind nur in einer kurzen Notiz im 8. Bande der naturwissenschaftlichen Berichte aus Ungarn vom Jahre 1890 bekannt gemacht, so daß wir es für notwendig halten, das dort nur kurz Angedeutete hier etwas eingehender zu entwickeln.

Die Schwerkraft betrachten wir als Resultante zweier im allgemeinen ungleich gerichteten Kräfte, deren eine aus der Massenanziehung, deren andere aus der Trägheit der Körper entspringt. Beobachtungen betreffend die Richtung der Schwerkraft verschiedener Körper können also zur Erforschung des Verhältnisses dienen, in dem ihre Trägheit und Gravität zueinander stehen.

Die *erste* der Massenanziehung entsprechende Schwerkraftskomponente einer Masseneinheit im Punkte P wird durch das Integral ausgedrückt

$$G = f \int \frac{dm}{\varrho^2},$$

die *zweite* der Trägheit entspringende Komponente, d. i. die Zentrifugalkraft, durch

$$C = l\omega^2.$$

Die Bezeichnungen sind hier: dm für ein anziehendes Massenelement, ϱ für die Entfernung desselben von P, f für die Gravitationskonstante, l für die Entfernung von P von der Drehungsachse der Erde, ω für die Winkelgeschwindigkeit der Erddrehung. Fig. 1 gibt ein Bild dieser beiden Komponenten durch die Geraden PG und PC, auch ist da die Resultante dieser, d. i. die ganze Schwerkraft, durch die Gerade Pg ihrer Größe und Richtung nach angegeben. Diese Fig. 1 zeigt uns auch, daß die Richtung der Anziehungskraft G von der Richtung der Schwerkraft g auf der nördlichen Hemisphäre nach Norden um den Winkel ε abweicht. Ihre Größe, welche von der geographischen Breite φ abhängig, läßt sich folgenderweise berechnen.

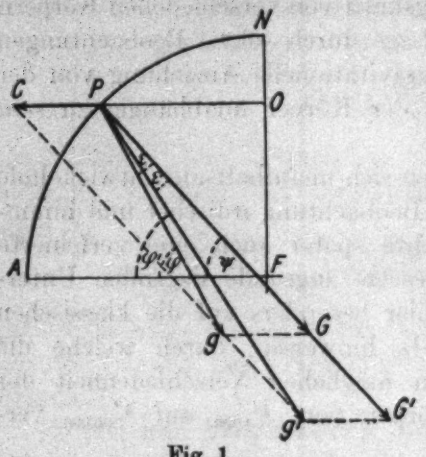


Fig. 1.

Die Gesamtkraft im Punkte P fällt in die Lotrichtung und ist:

$$g = G\cos\varepsilon - C\cos\varphi, \tag{1}$$

in der tangierenden Ebene halten sich dagegen die Komponenten von C und G im Punkte P das Gleichgewicht, so daß

$$C\sin\varphi = G\sin\varepsilon \tag{2}$$

und somit

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \frac{C\sin\varphi}{g + C\cos\varphi}. \tag{3}$$

Wenn wir nun im Rahmen dieser Untersuchung die Möglichkeit zulassen, daß die Anziehung von Körpern gleicher Masse aber verschiedener Beschaffenheit eine verschiedene sei, so sind die Größen G und f und infolgedessen auch g und ε als von dieser Beschaffenheit abhängig zu betrachten. Wir können dann auch nicht kurzweg von der Schwere reden, auch nicht von einer einzigen durch einen Punkt gelegten Niveaufläche, sondern müssen verschiedene Schweren und verschiedene Niveauflächen je nach der Art der schweren Körper unterscheiden.

Am zweckmäßigsten scheint es zu sein, die Schwereverhältnisse einer Normalsubstanz festzustellen, und jene der anderen durch ihre Abweichung von diesen zu kennzeichnen. Als solche Normalsubstanz diene beispielsweise das Wasser.

Von größter Wichtigkeit für unsere Betrachtungen ist die dieser Auffassung entsprechende Verschiedenheit der Richtung der Schwere verschiedener Körper. Setzen wir für einen Körper

$$C \sin \varphi = G \sin \varepsilon$$

und für einen anderen

$$C \sin \varphi' = G' \sin \varepsilon',$$

so können wir, da die Richtungen der Anziehungskräfte G und G' die gleichen sind, also unserer Figur entsprechend

$$\varphi = \psi + \varepsilon \quad \text{und} \quad \varphi' = \psi + \varepsilon'$$

den Winkel

$$\varepsilon' - \varepsilon = \varphi' - \varphi$$

berechnen, den die Richtungen ihrer Schweren bilden.

In Anbetracht, daß dieser Winkel gewiß sehr klein ist, erhalten wir

$$(4) \qquad \varepsilon' - \varepsilon = \varphi' - \varphi = - \frac{G' - G}{G \cos \varepsilon - C \cos \varphi} \sin \varepsilon .$$

Mit Berücksichtigung der Gleichung (1) wird dann

$$\varepsilon' - \varepsilon = \varphi' - \varphi = - \frac{G' - G}{g} \sin \varepsilon .$$

Bezieht sich nun G auf die Normalsubstanz (Wasser) und setzen wir

$$G' = G (1 + \varkappa),$$

dann folgt:

$$(5) \qquad \varepsilon' - \varepsilon = \varphi' - \varphi = - \frac{G}{g} \varkappa \sin \varepsilon .$$

Hiermit erlangt die Größe $\varkappa$ die Bedeutung eines spezifischen Attraktionskoeffizienten, denn es ist

$$\frac{G'}{G} = \frac{f'}{f},$$

also

$$f' = f (1 + \varkappa).$$

Die Pendelversuche Newtons besagten eben, daß $\varkappa$ kleiner als $^1/_{1000}$, die Bessels, daß $\varkappa$ kleiner als $^1/_{60\,000}$, die von Eötvös, daß $\varkappa$ kleiner als $^1/_{20\,000\,000}$ sei.

Zur Erläuterung unserer folgenden Betrachtungen wollen wir noch den Ablenkungswinkel η einführen, den die Richtung der Schwere einer beliebigen Substanz mit jener der Normalsubstanz (Wasser) nach den Polen zu bildet, also in der nördlichen Hemisphäre nach Norden. Da

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon',$$

so schreiben wir

$$\eta = \frac{G}{g} \varkappa \sin \varepsilon. \tag{6}$$

Überlegen wir nun, in welcher Weise sich eine solche Verschiedenheit der Schwererichtung verschiedener Körper fühlbar machen müßte. Vor allem drängt sich uns die Folgerung auf, daß Lotsenkel aus verschiedenen Substanzen und Flüssigkeiten verschiedener Art in ihrem Ruhezustande verschiedene Richtungen der Vertikale angeben würden. Das Lot wäre dann im allgemeinen auch nicht normal auf die ruhende Flüssigkeitsfläche.

Dieser Richtungsunterschied beträgt unter dem 45. Breitengrade

für $\varkappa = {}^1/_{1000}$	0,375 Sek.,
für $\varkappa = {}^1/_{60000}$	0,00595 Sek.,
für $\varkappa = {}^1/_{20000000}$ . . .	0,000018 Sek.

Überraschend genug ist es schon, daß so kleine Richtungsunterschiede ausreichend sind, um mechanische Antriebe zu bewirken, welche wahrgenommen und mit Hilfe der Drehwage auch gemessen werden können.

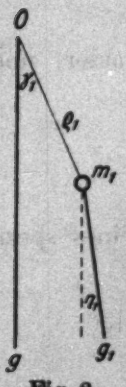


Fig. 2.

Besteht das Gehänge der Drehwage aus Massen verschiedener Materiale m_1, m_2, m_3 usw., so müßte infolge unserer Betrachtungen die durch den Meßdraht dargestellte Drehungsachse von der Richtung der Schwere des Wassers um einen Winkel E nach dem Pole abweichen, der leicht zu berechnen ist. Betrachten wir nämlich die Gleichgewichtsbedingungen eines solchen Gehänges um eine westöstlich gerichtete horizontale Achse O (Fig. 2), so erhalten wir für das Drehungsmoment der Schwere eines homogenen Massenteiles m_1 die Größe:

$$- m_1 \varrho_1 g_1 \sin (\gamma_1 - \eta_1)$$

und als Gleichgewichtsbedingung:

$$\Sigma m_n \varrho_n g_n \sin (\gamma_n - \eta_n) = 0,$$

wo $\varrho_\varkappa$ den Drehungshalbmesser des Schwerpunktes der Masse $m_\varkappa$, und $\gamma_\varkappa$ den Winkel bedeutet, den $\varrho_\varkappa$ mit der Richtung der Wasserschwere einschließt; $g_\varkappa$ ist die Schwere der Masseneinheit von $m_\varkappa$, und $\eta_\varkappa$ die Abweichung ihrer Richtung von der der Wasserschwere.

Annähernd setzen wir nun:

$$\cos \eta_\varkappa = 1$$
$$\sin \eta_\varkappa = \eta_\varkappa$$
$$g_\varkappa = g\,(1 + \varkappa),$$

erhalten dann

$$\Sigma\, m_\varkappa \varrho_\varkappa g \sin \gamma_\varkappa + \Sigma\, m_\varkappa \varrho_\varkappa g\,(\varkappa \sin \gamma_\varkappa - \eta_\varkappa \cos \gamma_\varkappa) = 0,$$

und mit M die Masse des ganzen Gehänges, mit R den Drehungshalbmesser ihres Schwerpunktes bezeichnend

$$M R g \sin E + \Sigma\, m_\varkappa \varrho_\varkappa g\,(\varkappa \sin \gamma_\varkappa - \eta_\varkappa \cos \gamma_\varkappa) = 0,$$

woraus ersichtlich, daß E stets ein kleiner Winkel bleibt, der die Ordnung von $\varkappa$ und $\eta_\varkappa$ nicht übersteigen kann.

In der Drehungsebene der Drehwage wirkt daher auf jeden Massenteil $m_\varkappa$ eine nach dem Pole gerichtete Schwerkraftskomponente, welche ausgedrückt werden kann durch

$$m_\varkappa g_\varkappa (\eta_\varkappa - E).$$

Wir wollen nun unsere weiteren Rechnungen auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem beziehen, dessen Z-Achse mit der Drehungsachse (Meßdraht) zusammenfällt und nach unten gerichtet ist, während die X-Achse nach Norden, die Y-Achse nach Osten gerichtet seien. Das aus den vorher betrachteten Richtungsabweichungen entspringende Drehungsmoment der Schwere ist dann

$$-\Sigma\, m_\varkappa g_\varkappa y_\varkappa (\eta_\varkappa - E) = -\Sigma\, m_\varkappa g_\varkappa y_\varkappa \eta_\varkappa + E\,\Sigma\, m_\varkappa g_\varkappa y_\varkappa;$$

da aber infolge des Gleichgewichtes um die X-Achse

$$\Sigma\, m_\varkappa g_\varkappa y_\varkappa = 0,$$

so beschränkt sich dieses Drehungsmoment auf das erste Glied:

$$-\Sigma\, m_\varkappa g_\varkappa y_\varkappa \eta_\varkappa.$$

An den Drehwagen, welche hier benutzt wurden, waren die verschiedenen Massen längs eines geraden Stabes angebracht. Das eine Ende des Stabes wollen wir mit a, das andere

mit b bezeichnen und setzen dann m_a, l_a, g_a und η_a bezüglich jener Massen, welche von der Drehungsachse ab bis zum Ende a liegen. Ähnliche Bezeichnungen sollen für die andere Stabhälfte b gelten. Führen wir dann noch zur Bezeichnung des Winkels, den die von b nach a gerichtete Stabsachse mit der nach Norden gerichteten X-Achse in der Richtung des Uhrzeigers bildet, das Zeichen α mit dem Namen Azimuth des Stabes ein, so erhalten wir das frühere Drehungsmoment in der Form

$$(\Sigma m_b l_b g_b \eta_b - \Sigma m_a l_a g_a \eta_a) \sin \alpha$$

und mit Benützung der Gleichung (6) ergibt sich dann dasselbe bei Vernachlässigung der mit $\varkappa^2$ multiplizierten Glieder

$$D = (\Sigma m_b l_b \varkappa_b - \Sigma m_a l_a \varkappa_a) G \sin \varepsilon \sin \alpha. \tag{7}$$

Die Größe dieses eventuellen Drehungsmomentes sei durch ein Beispiel erläutert.

Mögen an beiden Enden eines 40 cm langen homogenen Stabes zwei Massen verschiedener Substanz von je 25 g hängen. Unter dem 45. Breitengrade, wo

$$G \sin \varepsilon = 1{,}7$$

ist, dann im Falle, daß das a-Ende des Stabes nach Osten weist

$$D = 25 \cdot 20 \cdot 1{,}7 \, (\varkappa_b - \varkappa_a) = 850 \, (\varkappa_b - \varkappa_a),$$

wenn aber das Ende a nach Westen zeigt

$$D' = -\,850 \, (\varkappa_b - \varkappa_a),$$

also

$$D - D' = 1700 \, (\varkappa_b - \varkappa_a).$$

Wäre $(\varkappa_b - \varkappa_a) = 10^{-6}$, so ergäbe sich

$$D - D' = 0{,}0017$$

und dieses Drehungsmoment würde an einem Drahte, dessen Torsionskonstante 0,5 und dabei doch die geforderte Tragfähigkeit besitzen kann, eine Drillung bewirken, welche in der Entfernung von 1500 Skalenteilen abgelesen, in Skalenteilen ausgedrückt

$$n - n' = \frac{0{,}0017}{0{,}5} 3000 = 10{,}2 \text{ Skalenteile.}$$

Gar so einfach ist aber die Sache doch nicht. Die Drillung des Meßdrahtes wird nämlich nicht allein durch das soeben

berechnete Drehungsmoment D bewirkt, sondern auch durch jenes Drehungsmoment, welches von den räumlichen Veränderungen der Schwerkraft herrührt. In geschlossenen Beobachtungsräumen, namentlich in kellerartigen Lokalen kann das letztere sogar recht bedeutend werden.[1])

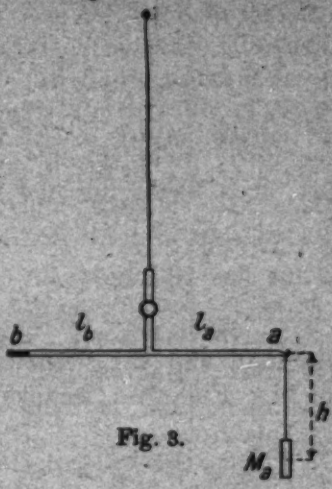


Fig. 3.

Für ein Gehänge, wie es Fig. 3 darstellt, welches aus einer horizontalen Röhre besteht, die am Ende b durch ein hineingeschobenes Gewicht M_b, am Ende a aber durch ein aufgehängtes Gewicht M_a so belastet ist, daß der Schwerpunkt von M_a um h tiefer als der des Gewichtes bei b liege, findet Eötvös das durch die Variationen der Schwerkraft hervorgerufene Drehungsmoment

$$F=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)K\frac{\sin 2\alpha}{2}+\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}K\cos 2\alpha-\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}Mhl\sin\alpha + \frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}Mhl\cos\alpha.$$

U bedeutet hier das Schwerkraftspotential, K das Trägheitsmoment des Gehänges. Da nun das gesamte Drehungsmoment der auf das Gehänge wirkenden Schwerkräfte

$$D+F,$$

so ist der Torsionswinkel ϑ, entsprechend der Drillung des Drahtes in der Gleichgewichtslage:

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned}\vartheta=\frac{1}{2}\frac{K}{\tau}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)\sin 2\alpha+\frac{K}{\tau}\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\cos 2\alpha\\ -\frac{M_a hl}{\tau}\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}\sin\alpha+\frac{M_a hl}{\tau}\frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}\cos\alpha\\ +\frac{1}{\tau}\{\Sigma m_b l_b x_b-\Sigma m_a l_a x_a\}G\sin\varepsilon\sin\alpha,\end{aligned}\right.$$

τ bedeutet hier die Torsionskonstante.

---

1) R. v. Eötvös, Bestimmung der Gradienten der Schwerkraft und ihrer Niveauflächen mit Hilfe der Drehwage. Verhandlungen der XV. Allgemeinen Konferenz der Erdmessung in Budapest. 1906. Bd. I. S. 337–395.

Bei der Feststellung dieser Gleichung (8) sind die auch mit Rücksicht auf das letzte Glied verschwindend kleinen Veränderungen vernachlässigt worden, welche die zweiten Differentialquotienten des Potentials U infolge verschiedener Anziehung verschiedener Substanzen erleiden könnten. Wohl ist zu beachten, daß die Größe

$$\Sigma m_b l_b - \Sigma m_a l_a$$

hier nicht mehr strenge als gleich Null betrachtet werden darf, doch bleibt dieselbe von der Ordnung der Größe

$$\Sigma m_b l_b \varkappa_b - \Sigma m_a l_a \varkappa_a,$$

da für das Gleichgewicht um eine horizontale Achse

$$\Sigma m_b l_b g_b - \Sigma m_a l_a g_a = 0$$

sein muß und das Verhältnis g_b/g_a nur um einen Bruchteil λ von der Einheit verschieden ist, der von derselben Ordnung wie $\varkappa$ ist.

Für das Drehwagengehänge oben beschriebener Art können wir im Falle, daß die Röhre an beiden Seiten gleich lang, homogen und überall von gleicher Stärke ist, setzen:

$$\Sigma m_b l_b \varkappa_b - \Sigma m_a l_a \varkappa_a = M_b l_b \varkappa_b - M_a l_a \varkappa_a,$$

also mit Vernachlässigung des mit $\lambda \varkappa_b$ multiplizierten Gliedes

$$\Sigma m_b l_b \varkappa_b - \Sigma m_a l_a \varkappa_a = M_a l_a (\varkappa_b - \varkappa_a). \tag{8'}$$

Die Gleichungen (8) und (8') werden uns später den Weg anweisen, wie durch Elimination aller anderen Unbekannten die Größen $(\varkappa_b - \varkappa_a)$ mit Hilfe von Beobachtungen bestimmt werden können und so die Frage gelöst werden kann, ob ihr Wert die Grenze des Meßbaren erreicht.

Solche Versuche nach der Methode von Eötvös geben uns aber nur Aufklärung über die Anziehung eines einzigen Körpers, nämlich der Erde. Gewiß ist es von Interesse zu untersuchen, ob nicht auch die Anziehungen von Sonne und Mond, die ja in den Fluterscheinungen und in den Richtungsänderungen des Lotes tatsächlich fühlbar werden, mit zur Aufklärung unserer Frage beitragen könnten? In kurzer annähernder Behandlung des so komplizierten Flutphänomens wollen wir hierauf Antwort geben.

Die sogenannte fluterzeugende Kraft können wir aus zwei Komponenten zusammensetzen.

Eine dieser Komponenten ist die Anziehung, welche Sonne oder Mond auf ein Massenteilchen auf der Erde ausübt; ihre Größe, bezogen auf die Masseneinheit, wird unter Annahme eines baryzentrischen anziehenden Körpers:

$$f\frac{M}{\varrho^2},$$

wo M die Masse von Sonne oder Mond, ϱ die Entfernung von ihrem Anziehungszentrum bedeutet. Diese Kraft, welche für verschiedene Massenteile der Erde schon wegen ihrer verschiedenen Lage ungleich groß und ungleich gerichtet ist, wollen wir hier auch noch als von der substantiellen Beschaffenheit, also von $\varkappa$ abhängig betrachten.

Die zweite hier mitwirkende Kraftkomponente ist die der Trägheit entsprechende Zentrifugalkraft jener kreisenden Bewegung, welche die Erde um den Trägheitsmittelpunkt der Sonne und der Erde bzw. des Mondes und der Erde beschreibt. Diese ist für jedes Teilchen der von ihrer Achsendrehung befreiten Erde gleich groß und gleich gerichtet, wir wollen sie, auf die Masseneinheit bezogen, mit C bezeichnen.

Da die auf die ganze Erde ausgeübte Anziehung und die Zentrifugalkraft ihrer ganzen Masse gleich groß sein müssen, so setzen wir

$$C = f_0\frac{M}{D^2},$$

wo D die Entfernung des Trägheitsmittelpunktes der Erde vom gemeinschaftlichen Trägheitsmittelpunkte von Sonne und Erde bzw. von Mond und Erde bedeutet. Das Zeichen f_0 bezeichnet hier einen Mittelwert der für verschiedene Substanzen der Erde eventuell verschiedenen Werte von f.

Diesen Betrachtungen entsprechend und unter Annahme einer kugelförmigen Erde erhalten wir dann als Komponenten der auf ein irdisches Koordinatensystem bezogenen Kräfte:

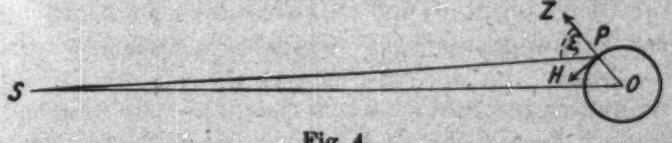


Fig. 4.

eine nach oben gerichtete vertikale Kraft (Fig. 4)

$$-Z = f\frac{M}{D^2}\cos\zeta - C\cos\zeta + fM\frac{a}{D^3}(2\cos^2\zeta - \sin^2\zeta)$$

und eine horizontale Kraft

$$H = f\frac{M}{D^3}\sin\zeta - C\sin\zeta + \frac{3}{2}fM\frac{a}{D^3}\sin 2\zeta.$$

In diesen Gleichungen bedeutet ζ die Zenithdistanz von Sonne oder Mond, a den mittleren Halbmesser der Erde, H ist nach jenem Punkte des Horizontes gerichtet, in dem die Vertikalebene von Sonne oder Mond den Horizont schneidet, und für welchen $\zeta = +\frac{\pi}{2}$ ist.

Die hier angeführte annähernde Berechnung durch eine vollständigere zu ersetzen, würde den Rahmen dieser Abhandlung übersteigen.

Setzen wir

$$f = f_0(1 + \varkappa),$$

so wird

$$-Z = \varkappa f_0\frac{M}{D^3}\cos\zeta + fM\frac{a}{D^3}(2\cos^2\zeta - \sin^2\zeta), \tag{9}$$

$$H = \varkappa f_0\frac{M}{D^3}\sin\zeta + \frac{3}{2}fM\frac{a}{D^3}\sin 2\zeta. \tag{10}$$

Wenn $\varkappa = 0$, so sind dies die gewöhnlichen, die fluterzeugende Kräfte darstellenden Kraftkomponenten (vgl. z. B. Thomson-Tait, Handbuch der Theoret. Physik, Bd. I, § 812).

Wenn aber $\varkappa$ von Null verschieden wäre, so müßte neben der von den zweiten Gliedern unserer Gleichungen bedingten halbtägigen Fluterscheinung auch eine solche von der Periode eines ganzen Tages eintreten, die den ersten Gliedern entspräche.

Wenn $\zeta = 0$, so wird

$$-Z = \varkappa f_0\frac{M}{D^3} + 2f\frac{M}{D^3}\frac{a}{D}$$

und wenn $\zeta = \pi$, so wird

$$-Z = -\varkappa f_0\frac{M}{D^3} + 2f\frac{M}{D^3}\frac{a}{D}.$$

Die Gleichungen (9) und (10) lassen sich für Beobachtungen mit der Drehwage sehr gut verwerten. Stellen wir nämlich eine Drehwage von der früher beschriebenen Art so auf, daß das Azimuth des Stabes $\alpha = 0$ sei, also die Stabachse im Meridiane liege und ihr Ende a nach Norden zeige, so wirken auf dieselbe zwei äußere Drehungsmomente. Das eine rührt von der Erdschwere her, und bewirkt eine zeitlich unveränderliche Drillung ϑ_0 des Drahtes, das zweite entspricht der von

der Zeit abhängigen Kraft H, deren Größe durch die Gleichung (10) gegeben ist.

Wenn A das Azimuth der Sonne oder des Mondes bedeutet, so ist die auf die Stabachse normale Komponente der Kraft H gleich $-H \sin A$, und wir erhalten für die Drillung des Meßdrahtes

$$(11)\quad \begin{cases} \vartheta = \vartheta_0 - \frac{1}{\tau} f_0 \frac{M}{D^2} \{\Sigma m_a l_a \varkappa_a - \Sigma m_b l_b \varkappa_b\} \sin\zeta \sin A \\ \qquad - \frac{3}{2} \frac{1}{\tau} f_0 \frac{M}{D^2} \frac{a}{D} \{\Sigma m_a l_a - \Sigma m_b l_b\} \sin 2\zeta \sin A \\ \qquad - \frac{3}{2} \frac{1}{\tau} f_0 \frac{M}{D^2} \frac{a}{D} \{\Sigma m_a l_a \varkappa_a - \Sigma m_b l_b \varkappa_b\} \sin 2\zeta \sin A. \end{cases}$$

Das letzte Glied des zur rechten Seite dieser Gleichung stehenden Ausdruckes kann wegen des Faktors a/D vernachlässigt werden, ebenso auch das vorangehende Glied, weil

$$\Sigma m_a l_a - \Sigma m_b l_b$$

von derselben Größenordnung ist, wie

$$\Sigma m_a l_a \varkappa_a - \Sigma m_b l_b \varkappa_b,$$

so daß näherungsweise die Formel benützt werden darf:

$$(12)\quad \vartheta = \vartheta_0 - \frac{1}{\tau} f_0 \frac{M}{D^2} \{\Sigma m_a l_a \varkappa_a - \Sigma m_b l_b \varkappa_b\} \sin\zeta \sin A.$$

An einem Beispiele können wir uns nun über die Größe und Meßbarkeit dieser Drillung Aufklärung verschaffen. Benützen wir das im vorangehenden Beispiele beschriebene Instrument, für welches

$$\Sigma m_a l_a \varkappa_a - \Sigma m_b l_b \varkappa_b = M_a l_a (\varkappa_a - \varkappa_b)$$

gesetzt werden kann, und

$$M_a = 25\,\text{g}; \quad l_a = 20\,\text{cm}; \quad \tau = 0{,}5.$$

Es sei ferner

$$\text{für die Sonne:} \quad f_0 \frac{M}{D^2} = 0{,}586,$$

$$\text{für den Mond:} \quad f_0 \frac{M}{D^2} = 0{,}00332.$$

Dann erhalten wir die der Sonnenanziehung entsprechende Drillung

$$\vartheta = \vartheta_0 - 586\,(\varkappa_a - \varkappa_b) \sin\zeta \sin A,$$

die der Mondanziehung entsprechende:

$$\vartheta = \vartheta_0 - 3{,}32\,(\varkappa_a - \varkappa_b) \sin\zeta \sin A.$$

Wir wollen uns hauptsächlich nur mit der ersten weiter beschäftigen, da die zweite wegen ihres vielfach kleineren Wertes neben dieser kaum von Belang ist.

Wenn $(\varkappa_a - \varkappa_b)$ von Null verschieden und positiv wäre, also wenn die Masseneinheit der am Nordende des Stabes hängenden Masse M_a von der Sonne stärker angezogen würde als die Masseneinheit von M_b, so müßte der Drehwagebalken eine tägliche Schwankung zeigen, derart, daß ihr a-Ende bei Sonnenaufgang nach Osten, bei Sonnenuntergang nach Westen von der Mittellage abweichen würde.

Die Größe dieser Elongation ist, da für Sonnenaufgang und Sonnenuntergang $\sin \zeta = 1$,

$$\vartheta - \vartheta' = 586\,(\varkappa_a - \varkappa_b)\,(\sin A' - \sin A)$$

und für den Fall, daß

$$\sin A' - \sin A = 2,$$

wie dies zur Zeit der Tag- und Nachtgleiche annähernd zutrifft,

$$\vartheta - \vartheta' = 1172\,(\varkappa_a - \varkappa_b)$$

oder in Teilchen einer Skala in der Entfernung von 1500 Skalenteilen

$$n - n' = 3516000\,(\varkappa_a - \varkappa_b).$$

Für $(\varkappa_a - \varkappa_b) = 1 \cdot 10^{-6}$ würde sich daher eine Elongation von

$$n - n' = 3{,}5$$

ergeben.

Die Empfindlichkeit eines auf diese Betrachtungen gegründeten Beobachtungsverfahrens ist also etwa nur ein Drittel der von Eötvös angegebenen, solange nämlich dasselbe Instrument benützt wird. Trotzdem verspricht dieses neue Verfahren manche Vorteile, da es sich auf Beobachtungen an einem stabilen Instrumente stützt, und somit ein solches von viel größerer Empfindlichkeit benützt werden kann. Der Eötvössche Gravitationskompensator[1]) erlaubt ja bei Ausschluß störender Einflüsse die Empfindlichkeit solcher stabilen Drehwage bis zu einer beliebigen Grenze zu steigern.

Beide Verfahren ergänzen sich übrigens in der Weise, daß das erste über die Anziehung der Erde, das zweite über die Anziehung der Sonne den gewünschten Aufschluß erteilt.

1) R. v. Eötvös, Untersuchungen über Gravitation und Erdmagnetismus. Wied. Ann. **59**. S. 392. 1896.

3. Näheres über die Ausführung von Beobachtungen nach der von Eötvös angegebenen Methode.

Benutzt wurden zwei Instrumente derselben Art, wie sie Eötvös bei seinen Untersuchungen lokaler Schwerevariationen benützt und im ersten Bande der Abhandlungen der XV. Allgemeinen Konferenz der Erdmessung (1906) beschrieben hat. Es sind dies Drehwagen von großer Empfindlichkeit, welche um eine vertikale Achse drehbar, also für die hier behandelten Untersuchungen eben geeignet sind. Im Rahmen dieser verkürzten Abhandlung können wir eine ausführliche Beschreibung der Instrumente nicht geben, doch zeigen wir in der Fig. 5 den Querschnitt einer einfachen Eötvösschen Drehwage und in den Figg. 6 und 7 die älteren Modelle des einfachen und doppelten Schwerevariometers, wie diese beiden Instrumente jenerzeit von uns gebraucht wurden.

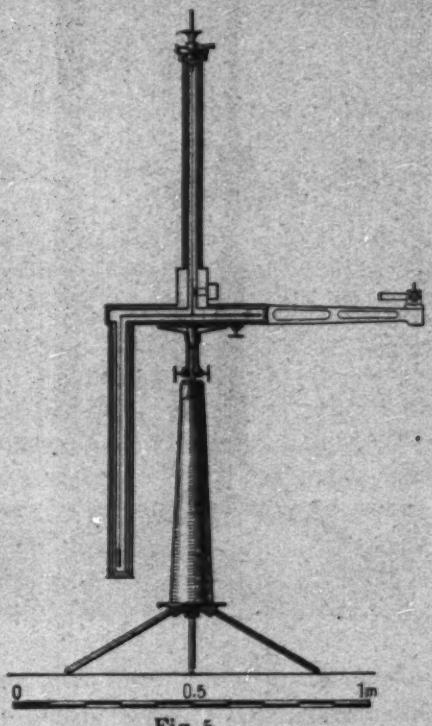


Fig. 5.

Die Betrachtungen des vorangehenden Abschnittes, welche als theoretische Grundlage der auszuführenden Versuche dienen sollen, setzen voraus, daß das Drehwagegehänge keinen anderen Einwirkungen unterworfen sei, als jenen der Trägheit und der gravitationellen Anziehung außer der Drehwage gelegener Massen einerseits, der Torsion entgegenwirkenden elastischen Kraft des Drahtes andererseits.

Ein solch vollkommener Ausschluß aller anderen Wirkungen, dem die Kenntnis der gesamten Naturkräfte vorangehen müßte, ist dem Menschen wohl unerreichbar, doch sollen wenigstens jene störenden Einwirkungen nach Möglichkeit vermieden werden, die uns bis zu einem gewissen Grade bekannt sind.

Die hauptsächlichsten dieser Einwirkungen wollen wir der Reihe nach anführen und auch angeben, wie wir sie für unsere Beobachtungen unschädlich machten.

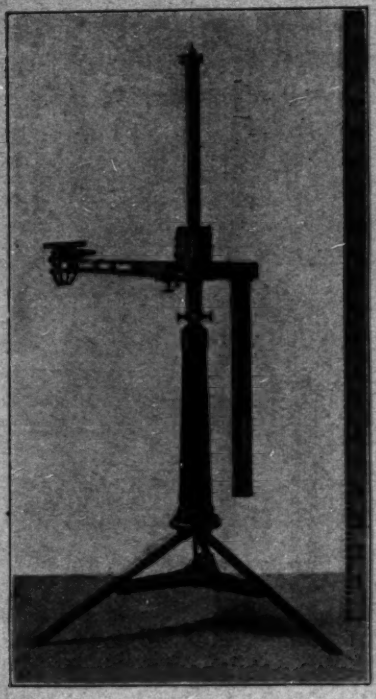


Fig. 6.

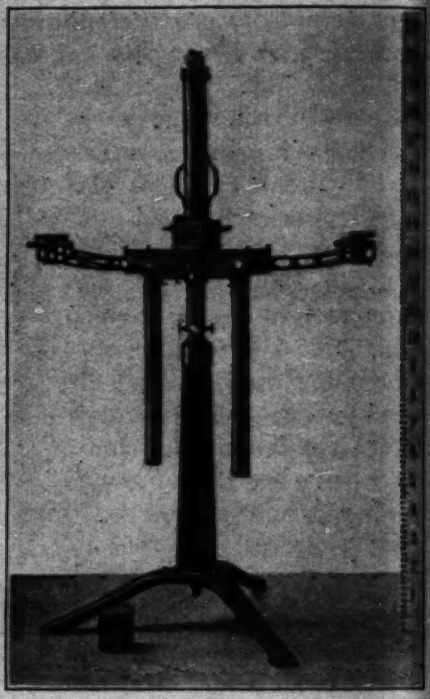


Fig. 7.

Magnetische Kräfte, insbesondere die erdmagnetische Kraft, müssen sich fühlbar machen, wenn das Gehänge remanent magnetische Teile enthält. Ein Teilchen von nur $^1/_{1000}$ C.G.S. magnetischem Momente, wie etwa ein Splitter eines guten Stahlmagneten von nicht mehr als $^1/_{50}$ mg Gewicht, könnte beim Umdrehen der Drehwage störende Verschiebungen von zwei ganzen Skalenteilen verursachen. Durch sorgfältige Wahl der Stücke, aus denen das Gehänge zusammengefügt wird, ist es wohl möglich ein solches Gehänge zu erhalten, welches trotz dieser großen Empfindlichkeit als unmagnetisch gelten kann; doch muß namentlich bei unseren Versuchen, wo die hängenden Teile wiederholt mit neuen vertauscht wurden, diesem Übelstande auch noch auf andere Weise vorgebeugt werden.

Wir kompensierten deshalb die horizontale Komponente der erdmagnetischen Kraft derart, daß im Raume jedes Instrumentes H nahezu gleich Null gemacht wurde, wozu permanente Magnete und Elektromagnete dienten.

Dasselbe können wir auch bezüglich der *elektrostatischen Wirkungen äußerer Körper* behaupten, deren Einfluß auf unsere Drehwage durch die dreifache Metallhülse des Gehäuses als vollständig aufgehoben betrachtet werden darf.

Zu berücksichtigen haben wir dagegen *die elektrostatischen Kräfte zwischen dem Gehänge und dem ihn umschließenden Gehäuse*, die ja nicht aus gleichem Materiale bestehen. Wenn die Oberfläche der einzelnen Teile des Gehänges und die umgebenden Wände des Gehäuses verschiedene elektrische Ladungen besitzen, so entstehen elektrostatische Kräfte, die in einer symmetrischen Mittelstellung wohl gleich Null sein können, aber bei jeder Abweichung von einer solchen fühlbar werden. Diese Kräfte müssen sich demnach besonders in der Weise zu erkennen geben, daß sie die Empfindlichkeit des Instrumentes beeinflussen, also bedingen, daß das gegen die Schwerkräfte wirkende Drehungsmoment $\tau\,\vartheta$ ein anderes $\tau'\,\vartheta$ wird. Um diesen verschiedenen elektrischen Ladungen verschieden gearteter Oberflächenteile vorzubeugen, versahen wir sie alle mit einem gleichmäßigen Rußüberzuge. Auch haben wir ein Beobachtungsverfahren ersonnen, dessen Resultate von kleinen Verschiedenheiten der Größe τ' unbeeinflußt bleiben.

Die direkten Einwirkungen der Bestrahlung durch äußere Körper sind uns nicht zur Genüge bekannt. Die mehrfache Metallwand des Gehäuses dient aber dazu, den Einfluß dieser unbekannten auf ein Minimum zu reduzieren.

Wirkungen, die von dem Temperaturunterschiede verschiedener Teile des Gehäuses und des Gehänges herrühren. Die äußeren Temperaturänderungen, in deren Gefolge dem Instrumente durch Strahlung und Leitung Wärme zugeführt und ihr abgenommen wird, bewirken eine Ungleichheit der Temperatur seiner Teile und der eingeschlossenen Luft. Die mehrfache Metallhülle des Gehäuses dient dazu, diese Ungleichheit möglichst klein zu machen; das gleiche bezweckt auch der Rußüberzug sämtlicher inneren Teile, von dem früher Erwähnung geschah.

Temperaturänderungen des Drahtes können, wenn sie klein und von langsamem Verlaufe sind, mit einem individuellen Koeffizienten in Rechnung gezogen werden oder bei entsprechender Wahl des Beobachtungsverfahrens auch außer acht gelassen werden.

Erschütterungen sind auch nicht ganz unwirksam. Da nämlich die Gleichgewichtslage des belasteten Drahtendes wegen der remanenten Drillung des Drahtes sich mit der Belastung verändert, so müssen vertikale Stöße einen Ausschlag des Wagebalkens zur Folge haben. Dieser Ausschlag ist aber verschwindend klein bei Erschütterungen, wie sie gewöhnlich vom Straßengetriebe herrühren.

In der Reihe der möglichen Störungen müssen wir endlich auch jener Veränderungen gedenken, welche *durch Veränderungen in der Massenverteilung der Umgebung* in den Werten der zweiten Differentialquotienten des Schwerepotentials eintreten und besonders für $\partial^2 U/\partial x\,\partial z$ und $\partial^2 U/\partial y\,\partial z$, wenn auch nur kleine, doch meßbare Werte erreichen können. Verschiebungen von Gegenständen im Gebäude sind dabei kaum in Betracht zu ziehen, wohl aber das Ansammeln von Wassermassen außerhalb, wie dies infolge von Regengüssen geschehen kann.

Der Gang unserer Beobachtungen und ihrer Berechnung, der auf all diese Umstände Rücksicht zu nehmen hatte, entwickelte und vervollständigte sich während der Ausführung unserer Arbeit. Die hier mitgeteilten Resultate sind nach drei verschiedenen Verfahren gewonnen, die wir als erste, zweite und dritte voneinander unterscheiden wollen.

Das erste Verfahren setzt voraus, daß die Größen $\partial^2 U/\partial x\,\partial z$ und $\partial^2 U/\partial y\,\partial z$ unveränderlich und auch die Empfindlichkeit des Instrumentes, also τ stets dieselbe sei.

Das zweite Verfahren stützt sich wie das erste auf die Unveränderlichkeit von $\partial^2 U/\partial x\,\partial z$ und $\partial^2 U/\partial y\,\partial z$, gibt aber die Möglichkeit zu, daß τ während der Versuche mit verschiedenem Gehänge verschieden sei und sich auch zeitlich stetig verändere.

Das dritte vollkommenste Verfahren macht uns endlich von der Voraussetzung der Konstanz der Größen $\partial^2 U/\partial x\,\partial z$ und $\partial^2 U/\partial y\,\partial z$ wie auch der Größe τ unabhängig.

Alle drei Verfahren stützen sich auf die Gleichungen (8) und (8'), welche wir vereinigen und dadurch umformen wollen, daß wir an Stelle von ϑ

$$\vartheta = \frac{n_0 - n}{2L}$$

setzen, wo n die der Gleichgewichtslage entsprechende Skalenablesung, n_0 eine Konstante und L die in Skalenteilen abgemessene Skalenentfernung bedeutet. So ist dann:

$$(13)\quad \begin{cases} n_0 - n = \dfrac{L}{\tau} K \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \dfrac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) \sin 2\alpha + \dfrac{2L}{\tau} K \dfrac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \cos 2\alpha \\ \quad - \dfrac{2L}{\tau} M_a l_a h \dfrac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} \sin \alpha + \dfrac{2L}{\tau} M_a l_a h \dfrac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} \cos \alpha \\ \quad + \dfrac{2L}{\tau} M_a l_a G \sin \varepsilon (x_b - x_a) \sin \alpha . \end{cases}$$

All unsere Beobachtungen geschahen in vier Stellungen der Drehwage, die wir, bezogen auf das Ende a des Balkens, als nördliche, östliche, südliche und westliche mit N, O, S, W und auch die ihnen entsprechende Skalenablesungen mit n_N, n_O, n_S und n_W bezeichnen wollen. Das Einstellen auf N kann bei bekannter magnetischer Deklination am leichtesten mit Hilfe der Bussole geschehen; von dieser Stellung ausgehend, werden dann die anderen durch Drehen des Drehwagegehäuses um je 90° erreicht. Die Achse des Balkens weist aber in diesen Stellungen nicht genau nach den vier Himmelsrichtungen hin. Ist $\Delta\alpha$ das Azimut der Balkenachse von Norden nach Osten gezählt, in der ursprünglichen N-Stellung, so erhalten wir folgende Werte für die den vier Stellungen entsprechenden Azimute:

Stellung N . . . . $\alpha_N = \Delta\alpha$,

„ O . . . . $\alpha_O = \Delta\alpha + \dfrac{n_N - n_O}{2L} + \dfrac{\pi}{2}$,

„ S . . . . $\alpha_S = \Delta\alpha + \dfrac{n_N - n_S}{2L} + \pi$,

„ W . . . . $\alpha_W = \Delta\alpha + \dfrac{n_N - n_W}{2L} + \dfrac{3\pi}{2}$.

Berücksichtigen wir, daß $\Delta\alpha$ und auch die Größen

$$\frac{n_N - n_O}{2L}$$

klein sind, so berechnen wir für diese vier Stellungen aus Gleichung (13) die Annäherungswerte:

$$n_0 - n_N = \frac{L}{\tau} K\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) 2\Delta\alpha + \frac{2L}{\tau} K \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$$
$$- \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} \Delta\alpha + \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z},$$

$$n_0 - n_O = -\frac{L}{\tau} K\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) 2\left(\Delta\alpha + \frac{n_N - n_O}{2L}\right) - \frac{2L}{\tau} K \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$$
$$- \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} - \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z}$$
$$\left(\Delta\alpha + \frac{n_N - n_O}{2L}\right) + \frac{2L}{\tau} M_a l_a G \sin\varepsilon (x_b - x_a),$$

$$n_0 - n_S = \frac{L}{\tau} K\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) 2\left(\Delta\alpha + \frac{n_N - n_S}{2L}\right) + \frac{2L}{\tau} K \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$$
$$+ \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z}\left(\Delta\alpha + \frac{n_N - n_S}{2L}\right) - \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z},$$

$$n_0 - n_W = -\frac{L}{\tau} K\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) 2\left(\Delta\alpha + \frac{n_N - n_W}{2L}\right) - \frac{2L}{\tau} K \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$$
$$+ \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} + \frac{2L}{\tau} K M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z}\left(\Delta\alpha + \frac{n_N - n_W}{2L}\right)$$
$$- \frac{2L}{\tau} M_a l_a G \sin\varepsilon (x_b - x_a).$$

In folgendem werden wir setzen

$$n_N - n_S = m \quad \text{und} \quad n_O - n_W = v$$

und als *Grundgleichungen* folgende benützen

$$(14)\quad \begin{cases} m = -\frac{4L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} + \frac{L}{\tau} K\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) \frac{n_N - n_S}{L} \\ \qquad + \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z}\left(2\Delta\alpha + \frac{n_N - n_S}{2L}\right), \end{cases}$$

$$(15)\quad \begin{cases} v = +\frac{4L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} - \frac{L}{\tau} K\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) \frac{n_O - n_W}{L} \\ \qquad + \frac{2L}{\tau} M_a l_a h \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z}\left(2\Delta\alpha + \frac{2n_N - n_O - n_W}{2L}\right) \\ \qquad + \frac{4L}{\tau} M_a l_a G \sin\varepsilon (x_a - x_b). \end{cases}$$

Für die benützten Schwerevariometer sind die in diesen Gleichungen vorkommenden Werte in folgender Tabelle zusammengestellt, worin M_a^* und h^* Durchschnittswerte bezeichnen, die bei den einzelnen Beobachtungen durch genauere ersetzt wurden.

	τ	$\frac{K}{\tau}$	L	l_a	M_a^*	h^*	$G \sin \varepsilon$
Einfach. Schwerevariometer	0,5035	41896	1232	20	25,4	21,2	1,6858
Doppelt-Schwerevariometer							
Gehänge 1	0,5073	43081	1258	20	25,4	21,2	1,6858
Gehänge 2	0,5116	43849	1258	20	25,8	21,2	1,6858

4. Beobachtungen und deren Berechnung nach dem ersten Verfahren.

Benützt wurde ein einzelnes Drehwagengehänge, also das des einfachen oder nur eines des doppelten Schwerevariometers. Das Ende b blieb stets mit demselben in die Röhre hineingeschobenen Platinstücke belastet.

Das Ende a wurde nun in der schon angegebenen Weise mit einem der Untersuchung unterworfenen Körper (etwa mit Platin) belastet, und die Nordstellung des Instrumentes (das Ende a nach Norden) am geteilten Kreise mit Hilfe der Bussole näherungsweise festgestellt. Die zulässige Abweichung, also der Wert von $\Delta\, a$, darf hierbei die Größe von einigen Graden erreichen.

Nun wird das Instrument in regelmäßigen Zeitintervallen wiederholt zwischen zwei Stellungen umgelegt, die von der annähernd bestimmten Nordstellung um 90 bzw. 270° abstehen und als Oststellung und Weststellung bezeichnet werden.

Durch Ablesung der Gleichgewichtsstellungen erhalten wir dann

$$v = n_O - n_W$$

derart, daß der Abstand je einer dieser Stellungen bestimmt wird von dem Mittelwerte der unmittelbar vorangehenden und darauf folgenden entgegengesetzten Stellung. Bei dem einfachen Schwerevariometer sind hierbei die mit dem Temperaturkoeffizienten 0,4 reduzierten Werte von n benützt worden.

Ebenso wird dann für denselben Körper (etwa Platin) die Größe m bestimmt, wozu aber auch wenige Beobachtungen ausreichen, da bei diesem Verfahren die Kenntnis eines nur angenäherten Wertes dieser Größe erfordert wird.

Nachdem diese Beobachtungen mit einem Körper zu Ende geführt, wird an Stelle desselben am Ende a ein anderer (etwa Magnalium) von nahezu gleichem Gewicht gehängt und für denselben v' und m' bestimmt. Da dieses Vertauschen der

Körper nur bei arretiertem Instrumente erfolgen kann, ist eine kleine Verschiebung der ersten Nordstellung nicht zu vermeiden, so daß für $\Delta\alpha$ zu setzen ist $\Delta\alpha'$. Die Größe $\Delta\alpha' - \Delta\alpha$, welche als Skalenverschiebung meßbar ist, erreicht aber kaum die Größe $^1/_{1000}$.

Nehmen wir nun an, daß während dieser ganzen bis auf einige Wochen dauernden Beobachtungsreihe die Größe τ und auch die zweiten Differentialquotienten des Schwerepotentials konstant geblieben sind, so erhalten wir zur Berechnung von $\varkappa_a - \varkappa_a'$, d. i. dem Unterschiede der Attraktionskoeffizienten der beiden Körper (beispielsweise von Platin und Magnalium) der Gleichung (15) entsprechend

$$v - v' = \frac{4L}{\tau} M_a l_a \frac{\partial^2 U}{\partial x\, \partial z}(h - h') + \frac{4L}{\tau} M_a l_a \frac{\partial^2 U}{\partial y\, \partial z}(h\,\Delta\alpha - h'\,\Delta\alpha') + \frac{4L}{\tau} M_a l_a G \sin\varepsilon\,(\varkappa_a - \varkappa_a'),$$

wobei wir die mit Größen wie

$$\left\{\left(\frac{n_0 - n_W}{L}\right) - \left(\frac{n_0 - n_W}{L}\right)'\right\}$$

multiplizierten Glieder als verschwindend kleine vernachlässigten.

Noch weiter läßt sich dieser Ausdruck dadurch vereinfachen, daß wir von den kleinen Größen zweiter Ordnung absehen; es wird dann

$$(16)\quad v - v' = v\frac{h - h'}{h} - m(\Delta\alpha - \Delta\alpha') + \frac{4L}{\tau} M_a l_a G \sin\varepsilon\,(\varkappa_a - \varkappa_a'),$$

also

$$(17)\quad \varkappa_a - \varkappa_a' = \frac{\tau}{4L M_a l_a G \sin\varepsilon}(v - v') + \frac{m(\Delta\alpha - \Delta\alpha') - v\frac{h - h'}{h}}{4L M_a l_a G \sin\varepsilon}\tau.$$

a) *Beobachtungen betreffend die Differenz*: $K_{\text{Magnalium}} - K_{\text{Platin}}$, ausgeführt nach dem ersten Verfahren mit dem einfachen Schwerevariometer.

Erste Versuchsreihe.

Am Ende a des Balkens wurde an 0,09 mm starkem Kupferbronzedraht ein Magnaliumzylinder von 11,92 cm Länge und 1,01 cm Durchmesser aufgehängt. Es war

$$M_a = 25{,}402\text{ g}, \quad h = 21{,}20\text{ cm}.$$

Aus den beobachteten 114 v-Werten ergibt sich als Mittelwert

$$v = + 1{,}983 \pm 0{,}008,$$

und aus den beobachteten 64 m-Werten als Mittelwert

$$m = + 8{,}138 \pm 0{,}009.$$

Zweite Versuchsreihe.

Am Ende a des Balkens wurde ein Platinzylinder von 6,01 cm Länge und 0,50 cm Durchmesser aufgehängt. Es war

$$M_a' = 25{,}430\ \text{g} \quad \text{und} \quad h' = 21{,}24\ \text{cm}.$$

Aus den beobachteten 48 m'- und 56 v'-Werten ergeben sich als Mittelwerte

$$m' = + 7{,}534 \pm 0{,}004 \quad \text{und} \quad v' = + 1{,}799 \pm 0{,}006.$$

Bei der Berechnung von $(K_{\text{Magn.}} - K_{\text{Pt}})$ *nach der Formel* (17) setzen wir für M_a ihren Mittelwert in den zwei Versuchsreihen 25,416 g. Mit den für das Instrument schon angegebenen Werten ist dann

$$\frac{\tau}{4\,L\,M_a\,l_a\,G \sin \varepsilon} = 0{,}1192 \cdot 10^{-6}.$$

Da die Ablesungen der Nordstellungen nahezu

$$n = 209{,}5 \quad \text{und} \quad n' = 206{,}5$$

waren, so ist

$$\Delta\alpha - \Delta\alpha' = \frac{n' - n}{2\,L} = - \frac{3}{2464} = - 0{,}0012$$

und mit dem Mittelwerte von $m = + 7{,}84$

$$m\,(\Delta\alpha - \Delta\alpha') = - 0{,}009.$$

Da ferner

$$\frac{h - h'}{h} = - 0{,}0002,$$

so ist das hiermit multiplizierte Glied zu vernachlässigen.

Wir erhalten also mit den gefundenen Werten von m, m' und v, v'

$$K_{\text{Magn.}} - K_{\text{Pt}} = + 0{,}022 \cdot 10^{-6} - 0{,}001 \cdot 10^{-6} = + 0{,}021 \cdot 10^{-6}$$

und wenn wir noch den mittleren Fehler dieses Resultates berechnen:

$$K_{\text{Magn.}} - K_{\text{Pt}} = + 0{,}021 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

Dieses Resultat, das einen den mittleren Fehler übersteigenden Wert der gesuchten Differenz anzeigt, darf uns aber nicht irreführen. Wir erwähnten schon, daß bei dieser ersten Versuchsanordnung die Konstanz von τ vorausgesetzt wurde; eine Zusammenstellung nicht allein der Werte v, v', sondern auch der Werte m, m' zeigt uns aber deutlich genug, daß τ bei den Versuchen mit Magnalium größer als bei denen mit Platin war, ist doch

$$v = +1{,}983,\ v' = +1{,}799;\quad m = +8{,}138,\ m' = +7{,}584.$$

Bei Befolgung des zweiten Beobachtungsverfahrens, das zunächst beschrieben werden soll, werden wir von einer solchen Beeinflussung durch die Verschiedenheit und die Veränderlichkeit von τ befreit und wir können die für dieses zweite Verfahren festgestellten Gleichungen auch zur Berechnung dieser ersten Versuche anwenden, insofern wir annehmen, daß τ während der Versuche mit dem Magnalium konstant war, so auch τ während der Versuche mit dem Platin, aber τ und τ' verschiedene Größe hatten. So berechnen wir das Resultat der vorangehenden Beobachtungen nach der weiter folgenden Gleichung (20) und erhalten

$$\varkappa_{\text{Magn.}} - \varkappa_{\text{Pt}} = +0{,}004 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

b) *Beobachtungen bezüglich der Differenz*: $\varkappa_{\text{Holz}} - \varkappa_{\text{Platin}}$, ausgeführt nach dem ersten Verfahren am Balken 1 des doppelten Schwerevariometers.

Erste Versuchsreihe.

An dem Ende a des Balkens wurde ein aus Schlangenholz längs der Fasern gedrehter Zylinder von 24,00 cm Länge und 1,01 cm Durchmesser aufgehängt. Es war

$$M_a = 24{,}925 \text{ g} \quad \text{und} \quad h = 21{,}03 \text{ cm}.$$

Aus den beobachteten 45 m-Werten und 53 v-Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m = +6{,}698 \pm 0{,}019 \quad \text{und} \quad v = -1{,}797 \pm 0{,}008.$$

Zweite Versuchsreihe.

Am Ende a des Balkens wurde ein Platinzylinder von 6,00 cm Länge und 0,50 cm Durchmesser aufgehängt. Es war

$$M_a' = 25{,}896 \text{ g} \quad \text{und} \quad h' = 21{,}18 \text{ cm}.$$

Aus den beobachteten 14 m'-Werten und 34 v'-Werten erhalten wir als Mittelwerte

$$m' = +6{,}595 \pm 0{,}016 \quad \text{und} \quad v' = -1{,}754 \pm 0{,}011.$$

Bei der Berechnung von $\varkappa_{\text{Holz}} - \varkappa_{\text{Pt}}$ *nach der Formel* (17) setzen wir für M_a ihren Mittelwert $= 25{,}160$ g; mit den für den Balken 1 des Instrumentes schon angegebenen Werten ist dann:

$$\frac{\tau}{4 L M_a l_a G \sin \varepsilon} = 0{,}1189 \cdot 10^{-6}.$$

In der Nordstellung waren nahezu

$$n = 187{,}5 \quad \text{und} \quad n' = 191{,}3,$$

es ist also

$$\Delta\alpha - \Delta\alpha' = + \frac{3{,}8}{2516} = + 0{,}0015$$

und mit dem Mittelwerte $m = + 6{,}65$

$$m\,(\Delta\alpha - \Delta\alpha') = + 0{,}010;$$

ferner war

$$\frac{h - h'}{h} = - 0{,}007 \quad \text{und} \quad v\frac{h - h'}{h} = + 0{,}013,$$

so erhalten wir

$$\varkappa_{\text{Holz}} - \varkappa_{\text{Pt}} = - 0{,}005 \cdot 10^{-6} - 0{,}000 \cdot 10^{-6} = - 0{,}005 \cdot 10^{-6}$$

und wenn noch der mittlere Fehler berechnet wird

$$\varkappa_{\text{Holz}} - \varkappa_{\text{Pt}} = - 0{,}005 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

So wie bei der Berechnung der Versuche mit Magnalium und Platin nach der Formel (20) berechnet, erhalten wir aber:

$$\varkappa_{\text{Holz}} - \varkappa_{\text{Pt}} = - 0{,}001 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

5. Beobachtungen und deren Berechnung nach dem zweiten Verfahren.

Benützt wird, wie beim ersten Verfahren, nur ein Gehänge. Der eine Vergleichskörper wird an das Ende a gehängt. Das Instrument wird in gleichen Zeitintervallen immer um je einen rechten Winkel gedreht und so der Reihe nach in die Stellungen N, O, S, W gebracht; dieses Verfahren wird bis zur Genüge wiederholt.

Wir nehmen nun an, daß sich τ und damit auch m und v wohl mit der Zeit verändern, daß aber diese Veränderung während dem zu wenigstens sechs Einstellungen erforderlichen Zeitraume als proportional der Zeit in Rechnung gezogen werden darf. Dann erhalten wir für Stellungen im Meridian die dem Momente ihrer Ablesung entsprechenden Werte von m, als die

Differenz dieser Ablesung vom Mittelwerte der Ablesungen in der vorangehenden und der folgenden entgegengesetzten Meridianstellung. In gleicher Weise ergeben sich die momentanen Werte in den Stellungen der ersten Vertikalen. Die Momentanwerte von v zur Zeit einer Meridianablesung berechnen wir aber als Mittel des vorangehenden und des folgenden Wertes dieser Größe. So auch umgekehrt.

Wir berechnen nun das Verhältnis v/m, wofür wir aus (14) und (15) mit Vernachlässigung kleiner Größen zweiter Ordnung erhalten:

$$(18)\quad \begin{cases} \dfrac{v}{m} = -\dfrac{\dfrac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}} + \dfrac{2K}{\tau}\dfrac{\dfrac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}}\left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \dfrac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) - \left(\dfrac{v^2}{m^2}+1\right)\Delta\alpha \\ \quad - \dfrac{v^2}{m^2}\dfrac{m}{4L} - \dfrac{2n_N - n_O - n_W}{4L} + \dfrac{4L}{m\tau} M_a l_a G \sin\varepsilon\,(\varkappa_a - \varkappa_b). \end{cases}$$

Daraufhin wird der Körper bei a durch einen anderen vertauscht und eine neue Reihe von Beobachtungen gibt uns den Wert von v'/m'.

Zur Berechnung des Wertes $\varkappa_a - \varkappa_a'$ dient dann die Annäherungsformel

$$(19)\quad \frac{v}{m} - \frac{v'}{m'} = +\frac{4L M_a l_a G \sin\varepsilon}{m\tau}(\varkappa_a - \varkappa_a') - \left(\frac{v^2}{m^2}+1\right)(\Delta\alpha - \Delta\alpha'),$$

woraus

$$(20)\quad \begin{cases} \varkappa_a - \varkappa_a' = \dfrac{m\tau}{4L M_a l_a G \sin\varepsilon}\left(\dfrac{v}{m} - \dfrac{v'}{m'}\right) \\ \qquad + \dfrac{m\tau}{4L M_a l_a G \sin\varepsilon}\left(\dfrac{v^2}{m^2}+1\right)(\Delta\alpha - \Delta\alpha'), \end{cases}$$

in dieser Formel sind alle Größen vernachlässigt, welche zu dem strengen Werte von v/m weniger als $^1/_{1000}$ beitragen.

a) *Beobachtungen bezüglich der Differenz*: $\varkappa_{Cu} - \varkappa_{Pt}$, ausgeführt nach dem zweiten Verfahren am Balken 1 des doppelten Schwerevariometers.

Erste Versuchsreihe.

Am Ende a des Balkens wurde ein Kupferzylinder von 6,40 cm Länge und 0,77 cm Durchmesser aufgehängt. Es war

$$M_a = 25{,}441\text{ g}, \quad h = 21{,}16\text{ cm}.$$

Aus den beobachteten 92 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m = + 6{,}516 \pm 0{,}015 \quad \text{und} \quad v = - 1{,}923 \pm 0{,}005.$$

Zweite Versuchsreihe.

An dem Ende a des Balkens wurde ein Platinzylinder von 6,00 cm Länge und 0,50 cm Durchmesser aufgehängt. Es war

$$M_a' = 25{,}437 \text{ g}, \quad h = 21{,}23 \text{ cm}.$$

Aus den beobachteten 64 Werten erhalten wir die Mittelwerte

$$m' = + 6{,}536 \pm 0{,}013 \quad \text{und} \quad v' = - 1{,}982 \pm 0{,}011.$$

Bei der Berechnung von $\varkappa_{Cu} - \varkappa_{Pt}$ *nach der Formel* (20) hätten wir in aller Strenge die Mittelwerte der für alle Beobachtungszeiten einzeln berechneten Werte von v/m und v'/m' zu setzen. Die zeitraubende Umständlichkeit einer derartigen Berechnung veranlaßte uns aber, statt dessen die Mittelwerte von v und m, sowie von v' und m' zu berechnen und die Verhältnisse v/m und v'/m' mit diesen zu bilden. Leicht ist es zu beweisen, daß diese Art der Berechnung bei der festgestellten Genauigkeitsgrenze hier zulässig ist. So berechnet, erhalten wir aus den Resultaten der zwei Versuchsreihen

$$\frac{v}{m} = - 0{,}295 \pm 0{,}001; \quad \frac{v'}{m'} = - 0{,}303 \pm 0{,}002,$$

ferner war in der Nordstellung im Durchschnitte

$$n = 214{,}5 \quad \text{und} \quad n' = 208{,}0,$$

demnach

$$\Delta\alpha - \Delta\alpha' = - 0{,}002,$$

also

$$\left(\frac{v^2}{m^2} + 1\right)(\Delta\alpha - \Delta\alpha') = - 0{,}002.$$

Mit dem Mittelwerte $M_a = 25{,}439$ erhalten wir

$$\frac{m\tau}{4 L M_a l_a G \sin\varepsilon} = 0{,}7687 \cdot 10^{-6}$$

und somit

$$\varkappa_{Cu} - \varkappa_{Pt} = + 0{,}004 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

b) *Beobachtungen bezüglich einer eventuellen Veränderung von* $\varkappa$ *bei der Reaktion von Silbersulfat und Ferrosulfat.*

Das große Interesse, welches sich zur Reaktion:

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = 2Ag + Fe_2(SO_4)_3$$

seit den Untersuchungen H. Landolts[1]) knüpft, der bei diesen durch die Wage erkennbare Gewichtsveränderungen nachwies, veranlaßte uns zur Untersuchung, ob diese Reaktion eine Veränderung des Koeffizienten $\varkappa$ zur Folge hat.

Entsprechend den Angaben Landolts haben wir zu diesem Zwecke einmal abgewogen:

1,56 g Silbersulfat + 4,25 g Wasser = 5,81 g

und

4,05 g krist. Ferrosulfat + 1,62 g Wasser + 0,14 g verd. Schwefelsäure = 5,81 g

und diese beiden Gemenge in zwei dünnwandige Glasröhren einzeln abgeschlossen. Ein zweites Mal haben wir diese zwei Gemenge zusammen in ein Glasrohr gebracht und aufgehoben, bis nach einer Woche das volle Eintreten der Reaktion zu erwarten war. In einer Versuchsreihe wurden nun die getrennten reagierenden Gemenge in eine zylindrische Messinghülse gebracht und darin an den Drehwagebalken gehängt. Bei einer zweiten (zeitlich vorangehenden) Versuchsreihe wurde mit dem die Reaktionsprodukte enthaltenden Rohr ähnlich verfahren.

Erste Versuchsreihe.

Die zwei die reagierenden Gemenge enthaltenden Glasrohre wurden in einer zylindrischen Messinghülse von 12,91 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser übereinander stehend befestigt und an dem Balken des einfachen Schwerevariometers aufgehängt. Es war

$$M_a = 25{,}357\ \text{g}, \quad h = 21{,}50\ \text{cm},$$

worin 11,62 g auf die reagierenden Gemenge entfällt.

Aus den beobachteten 132 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m = +\,7{,}590 \pm 0{,}011 \quad \text{und} \quad v = -\,2{,}027 \pm 0{,}005.$$

Zweite Versuchsreihe.

Die das Reaktionsprodukt enthaltende Glasröhre wurde in die früher benützte Messinghülse gebracht und in dieser aufgehängt. Es war

$$M_a' = 25{,}362\ \text{h}, \quad h' = 21{,}34\ \text{cm},$$

worin 11,62 g auf die Reaktionsprodukte entfällt.

Aus den beobachteten 132 Werten erhalten wir die Mittelwerte

$$m' = +\,7{,}622 \pm 0{,}008; \quad v' = -\,2{,}032 \pm 0{,}005.$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 12. S. 1. 1893.

Bei der Berechnung $\varkappa - \varkappa'$ nach der Formel (20) wird

$$\frac{v}{m} = -\,0{,}267 \pm 0{,}001\,; \quad \frac{v'}{m'} = -\,0{,}267 \pm 0{,}001\,,$$

ferner war

$$n = 211{,}1 \quad \text{und} \quad n' = 212{,}0,$$

also ist das mit $(\Delta a - \Delta a')$ multiplizierte Glied zu vernachlässigen. Mit dem Mittelwerte $M_a = 25{,}36$ erhalten wir

$$\frac{m\,r}{4\,L\,M_a\,l_a\,G \sin \varepsilon} = 0{,}9089 \cdot 10^{-6}$$

und somit

$$\varkappa - \varkappa' = 0{,}000 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

$\varkappa$ und $\varkappa'$ haben hier die Bedeutung von Mittelwerten für die nicht homogenen Massen M_a und M_a', welche die reagierenden Gemenge bzw. die Reaktionsprodukte enthalten.

Wollen wir eine eventuell von Null verschiedene Änderung von $\varkappa$ der erfolgten Reaktion zuschreiben, so ist demnach auch

$$\varkappa_v - \varkappa_n = 0{,}000 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6},$$

wo $\varkappa_v$ sich auf dieselbe Masse vor der Reaktion und $\varkappa_n$ aber nach der Reaktion bezieht.

6. Beobachtungen und deren Berechnung nach dem dritten Verfahren.

Gebraucht wird hierzu ein doppeltes Schwerevariometer, deren Balken nur nahezu parallel sein müssen. Das Azimut des einen Balkens in der Nordlage sei bei einer ersten Versuchsreihe $\Delta a_{1\,\mathrm{I}}$, bei einer zweiten $\Delta a_{1\,\mathrm{II}}$, das des zweiten Balkens bei der ersten Versuchsreihe $\Delta a_{2\,\mathrm{I}}$ und bei der zweiten Versuchsreihe $\Delta a_{2\,\mathrm{II}}$, hierbei sollten die Differenzen $(\Delta a_2 - \Delta a_1)$ den Wert von etwa zwei Graden nicht übersteigen, was leicht zu erreichen ist.

Indem die b-Enden beider Balken mit den hineingeschobenen Platinstücken belastet sind, wird eines der Vergleichskörper $\varkappa_a$ am a-Ende des Gehänges 1, das andere $\varkappa_a'$ am a-Ende des Gehänges 2 aufgehängt.

Die Beobachtungen werden dann in den aufeinander folgenden Stellungen N, O, S, W usw. so angestellt, wie beim zweiten Verfahren.

Wir erhalten dann laut Gleichung (18)

$$\frac{v_1}{m_1} = -\frac{\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}}{\frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}} + \frac{2K}{\tau}\frac{\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}}{\frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) - \left(\frac{v_1^2}{m_1^2} + 1\right)\Delta\alpha_{1\,\mathrm{I}}$$

$$- \frac{v_1^2}{m_1^2}\frac{m_1}{4L_1} - \left(\frac{2n_N - n_O - n_W}{4L}\right)_1 + \left(\frac{4LM_a l_a}{m\tau}\right)_1 G\sin\varepsilon\,(x_a - x_b)$$

und

$$\frac{v_2'}{m_2'} = -\frac{\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}}{\frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}} + \frac{2K}{\tau}\frac{\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}}{\frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) - \left(\frac{v_2'^2}{m_2'^2} + 1\right)\Delta\alpha_{2\,\mathrm{I}}$$

$$- \frac{v_2'^2}{m_2'^2}\frac{m_2'}{4L_2} - \left(\frac{2n_N - n_O - n_W}{4L}\right)_2 + \left(\frac{4LM_a l_a}{m\tau}\right)_2 G\sin\varepsilon\,(x_a' - x_b),$$

denn durch Subtraktion und Vernachlässigung von Größen unter $^1/_{1000}$

$$(21)\quad \frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'} = \left(\frac{v^2}{m^2} + 1\right)(\Delta\alpha_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{1\,\mathrm{I}}) + \frac{4LM_a l_a}{m\tau} G\sin\varepsilon\,(x_a - x_a'),$$

für v, m, τ, L, M_a, l_a sind ihre Mittelwerte zu nehmen.

Vertauschen wir nun die in den zwei Halbinstrumenten hängenden Vergleichskörper derart, daß jenes mit dem Koeffizienten x_a' an den Balken 1, jenes mit dem Koeffizienten x_a aber an den Balken 2 zu hängen komme, so ergibt eine zweite Beobachtungsreihe:

$$\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'} = \left(\frac{v^2}{m^2} + 1\right)(\Delta\alpha_{1\,\mathrm{II}} - \Delta\alpha_{2\,\mathrm{II}}) + \frac{4LM_a l_a}{m\tau} G\sin\varepsilon\,(x_a - x_a')$$

und wir erhalten durch Addition

$$(22)\quad \begin{cases} \left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'}\right) + \left(\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'}\right) = \frac{8LM_a l_a G\sin\varepsilon}{m\tau}(x_a - x_a') \\ \qquad + \left(\frac{v^2}{m^2} + 1\right)[(\Delta\alpha_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{2\,\mathrm{II}}) - (\Delta\alpha_{1\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{1\,\mathrm{II}})] \end{cases}$$

und

$$(23)\quad \begin{cases} x_a - x_a' = \frac{m\tau}{8LM_a l_a G\sin\varepsilon}\left\{\left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'}\right) + \left(\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'}\right)\right\} \\ + \frac{m\tau}{LM_a l_a G\sin\varepsilon}\left(\frac{v^2}{m^2} + 1\right)[(\Delta\alpha_{1\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{1\,\mathrm{II}}) - (\Delta\alpha_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{2\,\mathrm{II}})]. \end{cases}$$

a) *Beobachtungen betreffend die Differenz:* $\varkappa_{\text{Wasser}} - \varkappa_{\text{Cu}}$.

Erste Versuchsreihe.

An den Balken 1 des doppelten Schwerevariometers wurde ein mit Wasser gefülltes zylindirisches Messinggefäß von 14,14 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser gehängt; es war

$$h = 21{,}34 \text{ cm}, \qquad M_a = 25{,}447 \text{ g},$$

wovon auf das Wasser allein 12,82 g entfällt, so daß $M_{\text{Wasser}} = 0{,}504\, M_a$.

An den Balken 2 des doppelten Schwerevariometers wurde ein Kupferzylinder von 6,50 cm Länge und 0,77 cm Durchmesser gehängt: es war

$$M_a = 25{,}805 \text{ g}, \qquad h = 21{,}21 \text{ cm}.$$

Aus den beobachteten 108 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1 = +\,6{,}767 \pm 0{,}016, \qquad v_1 = -\,2{,}029 \pm 0{,}012,$$
$$m_2' = +\,6{,}611 \pm 0{,}012, \qquad v_2' = -\,1{,}927 \pm 0{,}005,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1}{m_1} = -\,0{,}300 \pm 0{,}002; \qquad \frac{v_2'}{m_2'} = -\,0{,}291 \pm 0{,}001.$$

Zweite Versuchsreihe.

Am Balken 1 des doppelten Schwerevariometers wurde ein Kupferzylinder von 6,40 cm Länge und von 0,77 cm Durchmesser gehängt. Es war

$$M_a = 25{,}441 \text{ g}, \qquad h = 21{,}16 \text{ cm}.$$

Am Balken 2 wurde ein mit Wasser gefülltes zylindrisches Messinggefäß von 14,14 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt. Es war

$$h = 21{,}21 \text{ cm}, \qquad M_a = 25{,}809 \text{ g},$$

wovon auf das Wasser allein 13,18 g entfällt, so daß $M_{\text{Wasser}} = 0{,}511\, M_a$.

Aus den beobachteten 92 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1' = +\,6{,}516 \pm 0{,}015; \qquad v_1' = -\,1{,}923 \pm 0{,}005;$$
$$m_2 = +\,6{,}786 \pm 0{,}010; \qquad v_2 = -\,2{,}016 \pm 0{,}009;$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1'}{m_1'} = -\,0{,}295 \pm 0{,}001; \qquad \frac{v_2}{m_2} = -\,0{,}297 \pm 0{,}001.$$

Bei der Berechnung von $\varkappa_a - \varkappa_a'$ *nach der Formel* (23) erhalten wir aus den Resultaten der ersten und zweiten Versuchsreihe

$$\left\{\left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'}\right) + \left(\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'}\right)\right\} = -0{,}011 \pm 0{,}003,$$

ferner war im Mittel

$$n_{1\,\mathrm{I}} = 216{,}4, \quad n_{2\,\mathrm{I}} = 594{,}7; \qquad n_{1\,\mathrm{II}} = 214{,}5, \quad n_{2\,\mathrm{II}} = 595{,}8$$

und dementsprechend

$$\left(\frac{v^2}{m^2} + 1\right)\{(\Delta\alpha_{1\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{1\,\mathrm{II}}) - (\Delta\alpha_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{2\,\mathrm{II}})\} = -0{,}001.$$

Als Mittelwert erhalten wir

$$\frac{m\,\tau}{8\,L\,M_a\,l_a\,G\sin\varepsilon} = 0{,}3940 \cdot 10^{-6}$$

und somit

$$\varkappa - \varkappa' = -0{,}005 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

Nehmen wir an, daß diese Differenz allein aus der Differenz $(\varkappa_{\mathrm{Wasser}} - \varkappa_{\mathrm{Cu}})$ entsteht, so wird, da $M_{\mathrm{Wasser}} = 0{,}508\ M_a$

$$\varkappa_{\mathrm{Wasser}} - \varkappa_{\mathrm{Cu}} = -0{,}010 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

Beobachtungen betreffend die Differenz: $\varkappa_{\mathrm{krist.\ Kupfersulfat}} - \varkappa_{\mathrm{Cu}}$.

Erste Versuchsreihe.

An den Balken 1 des doppelten Schwerevariometers wurde ein mit kristallisiertem Kupfersulfat gefülltes zylindrisches Messinggefäß von 12,99 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser gehängt; es war

$$h = 21{,}22\ \mathrm{cm} \quad \text{und} \quad M_a = 25{,}447\ \mathrm{g},$$

wovon auf das Kupfersulfat allein 16,15 g entfällt, so daß $M_{\mathrm{Kupfersulfat}} = 0{,}635\ M_a$.

An den Balken 2 wurde ein zweiter Messingzylinder von 8,01 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser gehängt, welcher Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt; es war

$$h = 21{,}23\ \mathrm{cm} \quad \text{und} \quad M_a = 25{,}810\ \mathrm{g},$$

wovon auf das elektrolytische Kupfer allein 18,83 g entfällt, so daß $M_{\mathrm{Cu}} = 0{,}730\ M_a$.

Aus den beobachteten 111 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1 = +6{,}676 \pm 0{,}011 \quad \text{und} \quad v_1 = -1{,}965 \pm 0{,}008$$
$$m_2' = +6{,}684 \pm 0{,}010 \quad \text{und} \quad v_2' = -1{,}987 \pm 0{,}006$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1}{m_1} = -0{,}294 \pm 0{,}001\,; \quad \frac{v_2'}{m_2'} = -0{,}290 \pm 0{,}001\,.$$

Zweite Versuchsreihe.

An den Balken 1 wurde ein Messingzylinder von 8,01 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser gehängt, welcher Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt, es war

$$h = 21{,}11 \text{ cm} \quad \text{und} \quad M_a = 25{,}468 \text{ g},$$

wovon auf das elektrolytische Kupfer 18,49 g entfallen, so daß $M_{Cu} = 0{,}726\, M_a$.

An den Balken 2 wurde ein mit kristallisiertem Kupfersulfat gefülltes zylindrisches Messinggefäß von 12,99 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser gehängt, es war

$$h = 21{,}18 \text{ cm} \quad \text{und} \quad M_a = 25{,}842 \text{ g},$$

wovon auf das Kupfersulfat allein 16,54 g entfallen, so daß $M_{\text{krist. Kupfersulfat}} = 0{,}640\, M_a$.

Aus den beobachteten 132 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1' = +\,6{,}635 \pm 0{,}010 \quad \text{und} \quad v_1' = -\,1{,}984 \pm 0{,}005,$$
$$m_2 = +\,6{,}613 \pm 0{,}008 \quad \text{und} \quad v_2 = -\,1{,}923 \pm 0{,}007,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1'}{m_1'} = -0{,}298 \pm 0{,}001\,; \quad \frac{v_2}{m_2} = -0{,}291 \pm 0{,}001\,.$$

Bei der Berechnung $(\varkappa - \varkappa')$ *nach der Formel* (23) erhalten wir

$$\left\{\left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'}\right) + \left(\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'}\right)\right\} = +\,0{,}003 \pm 0{,}002,$$

ferner waren im Mittel

$$n_{1\,\mathrm{I}} = 216{,}0,\ n_{2\,\mathrm{I}} = 593{,}6 \quad \text{und} \quad n_{1\,\mathrm{II}} = 192{,}8,\ n_{2\,\mathrm{II}} = 592{,}3,$$

und dementsprechend

$$\left(\frac{v^2}{m^2} + 1\right)\{(\Delta\alpha_{1\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{1\,\mathrm{II}}) - (\Delta\alpha_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\alpha_{2\,\mathrm{II}})\} = -\,0{,}010.$$

Als Mittelwerte erhalten wir

$$\frac{m\,\tau}{8\,L\,M_a\,l_a\,G\sin\varepsilon} = 0{,}3898 \cdot 10^{-6}$$

und somit

$$\varkappa - \varkappa' = -\,0{,}003 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

Nehmen wir an, daß diese Differenz allein aus der Differenz ($\varkappa_{\text{krist. Kupfersulfat}} - \varkappa_{Cu}$) entsteht, so wird, da $M_{\text{krist. Kupfersulfat}} = 0{,}638\ M_a$

$$\varkappa_{\text{krist. Kupfersulfat}} - \varkappa_{Cu} = -0{,}005 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

Beobachtungen, betreffend die Differenz: $\varkappa_{\text{Kupfersulfatlösung}} - \varkappa_{Cu}$.

Erste Versuchsreihe.

An den Balken 1 des doppelten Schwerevariometers wurde ein mit Kupfersulfatlösung gefülltes, inwendig versilbertes zylindrisches Messinggefäß von 13,50 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt.

Die Lösung enthielt entsprechend dem von Heydweiller bei seinen Untersuchungen[1]) benützten Lösungsverhältnis 20,61 g kristalliertes Kupfersulfat auf 49,07 g Wasser. Es war

$$h = 21{,}22 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}459 \text{ g},$$

wovon auf die Kupfersulfatlösung allein 15,38 g entfallen, so daß $M_{\text{Kupfersulfatlösung}} = 0{,}604\ M_a$.

An den Balken 2 wurde ein zweiter Messingzylinder von 8,01 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt, welcher Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt. Es war

$$h = 21{,}13 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}834 \text{ g},$$

wovon auf das elektrolytische Kupfer allein 18,85 g entfällt, so daß $M_{Cu} = 0{,}730\ M_a$.

Aus den beobachteten 132 Werten erhalten wir die Mittelwerte

$$m_1 = +\,6{,}693 \pm 0{,}011 \quad \text{und} \quad v_1 = -\,2{,}027 \pm 0{,}006,$$
$$m_2' = +\,6{,}669 \pm 0{,}010 \quad \text{und} \quad v_2' = -\,1{,}928 \pm 0{,}005,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1}{m_1} = -\,0{,}303 \pm 0{,}001 \quad \text{und} \quad \frac{v_2'}{m_2'} = -\,0{,}289 \pm 0{,}001.$$

Zweite Versuchsreihe.

An den Balken 1 wurde ein Messingzylinder von 8,01 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt, welcher Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt; es war

$$h = 21{,}11 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}468 \text{ g},$$

1) Über Gewichtsänderungen bei chem. und phys. Umsetzungen. Ann. d. Phys. 5. S. 394. 1901.

wovon auf das elektrolytische Kupfer allein 18,49 g entfällt, so daß $M_{Cu} = 0{,}726\, M_a$.

An den Balken 2 wurde ein mit Kupfersulfatlösung gefülltes, zylindrisches, inwendig versilbertes Messinggefäß von 13,50 g Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt; es war

$$h = 21{,}22\text{ cm}, \qquad M_a = 25{,}833\text{ g},$$

wovon auf die Kupfersulfatlösung allein 15,40 g entfällt, so daß

$$M_{\text{Kupfersulfatlösung}} = 0{,}596\, M_a.$$

Aus den beobachteten 132 Werten erhalten wir die Mittelwerte

$$m_1' = +\,6{,}641 \pm 0{,}011 \quad \text{und} \quad v_1' = -\,1{,}972 \pm 0{,}005,$$
$$m_2 = +\,6{,}766 \pm 0{,}010 \quad \text{und} \quad v_2 = -\,1{,}982 \pm 0{,}007,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1'}{m_1'} = -\,0{,}297 \pm 0{,}001 \quad \text{und} \quad \frac{v_2}{m_2} = -\,0{,}293 \pm 0{,}001.$$

Bei der Berechnung $(\varkappa - \varkappa')$ *nach der Formel* (23) erhalten wir

$$\left\{\left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'}\right) + \left(\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'}\right)\right\} = -\,0{,}010 \pm 0{,}002,$$

ferner war im Mittel

$$n_{1\,\mathrm{I}} = 192{,}4,\ n_{2\,\mathrm{I}} = 593{,}6; \quad n_{1\,\mathrm{II}} = 192{,}8,\ n_{2\,\mathrm{II}} = 593{,}4$$

und dementsprechend ist das mit

$$\{(\Delta\, a_{1\,\mathrm{I}} - \Delta\, a_{1\,\mathrm{II}}) - (\Delta\, a_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\, a_{2\,\mathrm{II}})\}$$

multiplizierte Glied zu vernachlässigen.

Als Mittelwert

$$\frac{m\,\tau}{8\,L\,M_a\,l_a\,G\sin\varepsilon} = 0{,}3917 \cdot 10^{-6}$$

und somit

$$\varkappa - \varkappa' = -\,0{,}004 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

Nehmen wir an, daß diese Differenz allein aus der Differenz $(\varkappa_{\text{Kupfersulfatlösung}} - \varkappa_{Cu})$ entsteht, so wird, da $M_{\text{Kupfersulfatlösung}} = 0{,}600\, M_a$

$$\varkappa_{\text{Kupfersulfatlösung}} - \varkappa_{Cu} = -\,0{,}007 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

Beobachtungen, betreffend die Differenz: $\varkappa_{\text{Asbest}} - \varkappa_{Cu}$.

Erste Versuchsreihe.

An den Balken 1 des doppelten Schwerevariometers wurde ein mit Asbest gefülltes zylindrisches Messinggefäß von 12,99 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt. Es war

$$h = 21{,}31\text{ cm}, \quad M_a = 25{,}462\text{ g},$$

wovon auf den Asbest allein 15,25 g entfällt, so daß $M_{\text{Asbest}} = 0{,}599\, M_a$.

An den Balken 2 wurde ein zweiter Messingzylinder von 8,01 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt, welcher Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt. Es war

$$h = 21{,}13 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}834 \text{ g},$$

wovon auf das elektrolytische Kupfer allein 18,85 g entfällt, so daß $M_{Cu} = 0{,}730\, M_a$.

Aus den beobachteten 110 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1 = +\,6{,}685 \pm 0{,}012, \quad v_1 = -\,2{,}024 \pm 0{,}006,$$
$$m_2' = +\,6{,}705 \pm 0{,}009, \quad v_2' = -\,1{,}935 \pm 0{,}004,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1}{m_1} = -\,0{,}303 \pm 0{,}001 \quad \text{und} \quad \frac{v_2'}{m_2'} = -\,0{,}289 \pm 0{,}001.$$

Zweite Versuchsreihe.

An den Balken 1 wurde ein Messingzylinder von 8,01 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt, welcher Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt. Es war

$$h = 21{,}10 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}469 \text{ g},$$

wovon auf das elektrolytische Kupfer allein 18,48 g entfällt, so daß $M_{Cu} = 0{,}726\, M_a$.

An den Balken 2 wurde ein mit Asbest gefülltes zylindrisches Messinggefäß von 12,99 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser gehängt. Es war

$$h = 21{,}24 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}833 \text{ g},$$

wovon auf den Asbest allein 15,25 g entfällt, so daß $M_{\text{Asbest}} = 0{,}596\, M_a$.

Aus den beobachteten 106 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1' = +\,6{,}591 \pm 0{,}012, \quad v_1' = -\,1{,}946 \pm 0{,}005,$$
$$m_2 = +\,6{,}736 \pm 0{,}013, \quad v_2 = -\,1{,}933 \pm 0{,}008,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1'}{m_1'} = -\,0{,}295 \pm 0{,}001 \quad \text{und} \quad \frac{v_2}{m_2} = -\,0{,}287 \pm 0{,}001.$$

Bei der Berechnung $(\varkappa - \varkappa')$ *nach der Formel* (23) erhalten wir

$$\left\{\left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'}\right) + \left(\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'}\right)\right\} = -\,0{,}006 \pm 0{,}002,$$

ferner war im Mittel

$$n_{1\,\mathrm{I}} = 193{,}8,\ n_{2\,\mathrm{I}} = 592{,}8;\quad n_{1\,\mathrm{II}} = 193{,}8,\ n_{2\,\mathrm{II}} = 593{,}7,$$

demnach ist das mit $\{(\Delta\, a_{1\,\mathrm{I}} - \Delta\, a_{1\,\mathrm{II}}) - (\Delta\, a_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\, a_{2\,\mathrm{II}})\}$ multiplizierte Glied zu vernachlässigen.

Als Mittelwert erhalten wir

$$\frac{m\,\tau}{8\,L\,M_a\,l_a\,G\sin\varepsilon} = 0{,}3909 \cdot 10^{-6}$$

und somit

$$\varkappa - \varkappa' = -\,0{,}002 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

Nehmen wir an, daß diese Differenz allein aus der Differenz $(\varkappa_{\mathrm{Asbest}} - \varkappa_{\mathrm{Cu}})$ entsteht, so wird, da $M_{\mathrm{Asbest}} = 0{,}598\ M_a$

$$\varkappa_{\mathrm{Asbest}} - \varkappa_{\mathrm{Cu}} = -\,0{,}003 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

Beobachtungen, betreffend die Differenz: $\varkappa_{\mathrm{Talg}} - \varkappa_{\mathrm{Cu}}$.

Erste Versuchsreihe.

An den Balken 1 des doppelten Schwerevariometers wurde ein mit reinem Talg gefülltes zylindrisches Messinggefäß von 15,60 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt. Das spezifische Gewicht des benützten Talges war 0,918 (23,9° C) und dementsprechend das mittlere Molekularvolum etwa das 53fache des Wassers. Ferner war

$$h = 21{,}21\ \mathrm{cm},\quad M_a = 25{,}470\ \mathrm{g},$$

wovon auf den Talg allein 13,78 g entfällt, so daß $M_{\mathrm{Talg}} = 0{,}541\ M_a$.

An den Balken 2 wurde ein zweiter Messinzylinder von 8,01 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt, welche Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt. Es war

$$h = 21{,}13\ \mathrm{cm},\quad M_a = 25{,}834\ \mathrm{g},$$

wovon auf das elektrolytische Kupfer allein 18,85 g entfällt, so daß $M_{\mathrm{Cu}} = 0{,}730\ M_a$.

Aus den beobachteten 118 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1 = +\,6{,}575 \pm 0{,}013,\quad v_1 = -\,1{,}917 \pm 0{,}012,$$
$$m_2' = +\,6{,}637 \pm 0{,}013,\quad v_2' = -\,1{,}877 \pm 0{,}007,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1}{m_1} = -\,0{,}292 \pm 0{,}002;\quad \frac{v_2'}{m_2'} = -\,0{,}283 \pm 0{,}001.$$

Zweite Versuchsreihe.

An den Balken 1 wurde ein Messingzylinder von 8,01 cm Länge und von 1,16 cm Durchmesser gehängt, welcher Drahtstücke aus elektrolytischem Kupfer enthielt. Es war

$$h = 21{,}10 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}469 \text{ g},$$

wovon auf das elektrolytische Kupfer allein 18,48 g entfällt, so daß $M_{Cu} = 0{,}726\, M_a$.

An den Balken 2 wurde ein mit Talg gefülltes zylindrisches Messinggefäß von 15,60 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser gehängt. Es war

$$h = 21{,}16 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}847 \text{ g},$$

wovon auf den Talg allein 13,78 g entfällt, so daß $M_{Talg} = 0{,}533\, M_a$.

Aus den beobachteten 115 Werten ergeben sich die Mittelwerte

$$m_1' = +\,6{,}655 \pm 0{,}009, \quad v_1' = -\,1{,}881 \pm 0{,}007,$$
$$m_2 = +\,6{,}831 \pm 0{,}005, \quad v_2 = -\,1{,}930 \pm 0{,}006,$$

und dementsprechend

$$\frac{v_1'}{m_1'} = -\,0{,}283 \pm 0{,}001 \quad \text{und} \quad \frac{v_2}{m_2} = -\,0{,}282 \pm 0{,}001.$$

Bei der Berechnung $(\varkappa - \varkappa')$ *nach der Formel* (23) erhalten wir

$$\left\{\left(\frac{v_1}{m_1} - \frac{v_2'}{m_2'}\right) + \left(\frac{v_2}{m_2} - \frac{v_1'}{m_1'}\right)\right\} = -\,0{,}008 \pm 0{,}003.$$

Ferner war im Mittel

$$n_{1\,\mathrm{I}} = 195{,}2, \; n_{2\,\mathrm{I}} = 593{,}7; \quad n_{1\,\mathrm{II}} = 196{,}2, \; n_{2\,\mathrm{II}} = 593{,}9,$$

demnach ist das mit $\{(\Delta\, a_{1\,\mathrm{I}} - \Delta\, a_{1\,\mathrm{II}}) - (\Delta\, a_{2\,\mathrm{I}} - \Delta\, a_{2\,\mathrm{II}})\}$ multiplizierte Glied zu vernachlässigen.

Als Mittelwert erhalten wir

$$\frac{m\,\tau}{8\,L\,M_a\,l_a\,G \sin \varepsilon} = 0{,}3907 \cdot 10^{-6}$$

und somit

$$\varkappa - \varkappa' = -\,0{,}003 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}.$$

Nehmen wir an, daß diese Differenz allein aus der Differenz $(\varkappa_{Talg} - \varkappa_{Cu})$ entsteht, so wird, da $M_{Talg} = 0{,}537\, M_a$

$$\varkappa_{Talg} - \varkappa_{Cu} = -\,0{,}006 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

7. Beobachtungen im Meridian zur Bestimmung der Differenz $(\varkappa - \varkappa')$ bezüglich der Sonnenanziehung.

Als Grundlage dient Gleichung (12) und die ihr vorangehenden Betrachtungen. Benützen werden wir das einfache Schwerevariometer, für welches

$$\Sigma m_a l_a \varkappa_a - \Sigma m_b l_b \varkappa_b = M_a l_a (\varkappa_a - \varkappa_b),$$

gesetzt

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{1}{\tau}\left(f_0 \frac{M}{D^2}\right) M_a l_a (\varkappa_a - \varkappa_b) \sin\zeta \sin A,$$

für die Sonnenanziehung

$$f_0 \frac{M}{D^2} = 0{,}586$$

und für das einfache Schwerevariometer

$$M_a = 25{,}4\text{ g},\quad l_a = 20\text{ cm},\quad \tau = 0{,}5035,\quad \vartheta - \vartheta_0 = \frac{n_0 - n}{2464},$$

also

$$n - n_0 = 1457000\,(\varkappa_a - \varkappa_b)\sin\zeta \sin A$$

und

$$n' - n = 1457000\,(\varkappa_a - \varkappa_b)(\sin\zeta' \sin A' - \sin\zeta \sin A),$$

daher

$$\text{(a)}\qquad \varkappa_a - \varkappa_b = 0{,}6863 \cdot 10^{-6} \frac{n' - n}{\sin\zeta' \sin A' - \sin\zeta \sin A}.$$

Diese Formel benützend, scheint es möglich zu sein, die Differenz $(\varkappa_a - \varkappa_b)$ durch eine einzige Versuchsreihe zu bestimmen, bei welcher zwei heterogene Körper einzeln an den zwei Enden des im Meridian stehenden Drehwagebalkens hängen. Es ist aber vorauszusehen, daß eine aus der verschiedenen Gravitation dieser verschiedenen Körper etwa entstehende tägliche Schwankung des so belasteten Balkens noch von anderen solchen Schwankungen gleicher Periode begleitet sein wird, die von den nicht vollkommen ausgeschlossenen störenden Einwirkungen herrühren.

Um den Einfluß dieser letzteren auf das Resultat möglichst auszuschließen, haben wir den folgenden Gang der Beobachtungen gewählt.

In einer *ersten Versuchsreihe* wurde an das Ende a des Balkens ein Platinzylinder gehängt und die Stellung des Balkens, sowie die Temperatur während zwei Wochen stündlich abgelesen. Die so gewonnenen Ablesungswerte wurden

dann nach Tagesstunden zusammengestellt und nach deren Reduktion auf gleiche Temperatur die mittleren Stundenwerte von n berechnet.

Hierauf wurde in einer *zweiten Versuchsreihe* an das Ende a ein Magnaliumzylinder gehängt und derselbe Gang der Beobachtung und der Berechnung verfolgt wie bei der ersten Versuchsreihe.

Bezeichnen wir nun die Differenz $(n' - n)$ für zwei Tageszeiten bei der ersten Versuchsreihe mit

$$(n' - n)_{\mathrm{I}}$$

und bei der zweiten Versuchsreihe für dieselben Tageszeiten mit

$$(n' - n)_{\mathrm{II}},$$

so berechnen wir auf Grundlage der Formel (a)

$$\text{(b)} \quad \varkappa_{\mathrm{Magnalium}} - \varkappa_{\mathrm{Pt}} = 0{,}6863 \cdot 10^3 \, \frac{(n' - n)_{\mathrm{II}} - (n' - n)_{\mathrm{I}}}{\sin\zeta' \sin A' - \sin\zeta \sin A}.$$

Wohl verändert sich $(\sin\zeta' \sin A' - \sin\zeta \sin A)$ während dem Zeitraume, der zwischen der ersten und zweiten Versuchsreihe liegt, doch ist es gewiß genügend, wenn wir hier den mittleren Wert dieser Größe in die Rechnung einführen.

Erste Versuchsreihe.

An das Ende a des einfachen Schwerevariometers wurde ein Platinzylinder von 6,01 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser gehängt und der Balken so in den Meridian gestellt, daß sein Ende a nach Norden gerichtet sei. Es war

$$h = 21{,}24 \text{ cm}, \quad M_a = 25{,}421 \text{ g}.$$

Die Beobachtungen geschahen im Zeitraume vom 18. Juni bis 2. Juli 1908 und wurden dann nach Tagesstunden geordnet und die mittleren Stundenwerte, sowie deren Abweichung vom Gesamtmittel gebildet.

Zweite Versuchsreihe.

An das Ende a des einfachen Schwerevariometers wurde ein Magnaliumzylinder von 11,91 cm Länge und 1,01 cm Durchmesser gehängt und der Balken so in den Meridian gestellt, daß sein Ende a nach Norden gerichtet sei. Es war

$$h = 21{,}24 \text{ cm} \quad \text{und} \quad M_a = 25{,}362 \text{ g}.$$

Die Beobachtungen geschahen im Zeitraume vom 21. Juli bis 4. August 1908 und wurden gleich so behandelt, wie bei der ersten Versuchsreihe.

Die Berechnung $(\varkappa_{\text{Magnalium}} - \varkappa_{\text{Pt}})$ geschah mit jenen für diesen Zweck entsprechendsten Werten von n und n', für welche $\zeta = 90^0$ war, die also zur Zeit des Sonnenaufganges und Sonnenunterganges abgelesen wurden.

Annähernd setzen wir für den Wert n bei Sonnenaufgang das Mittel aus den zwei mittleren Stundenwerten zur Zeit $4^h\,0^m$ und zur Zeit $5^h\,0^m$, für den Wert n' bei Sonnenuntergang das Mittel aus den zwei Stundenwerten zur Zeit $7^h\,0^m$ und $8^h\,0^m$, also für $A = -120^0$ und für $A' = +120^0$.

Wir haben dann aus den Beobachtungen der ersten Versuchsreihe:

$$n' - n = -0{,}062,$$

aus den Beobachtungen der zweiten Versuchsreihe:

$$n' - n = -0{,}046.$$

Wollten wir unsere Berechnung auf eine einzige Versuchsreihe begründen, also die Formel (a) benützen, so ergebe sich

$$\varkappa_{\text{Magnalium}} - \varkappa_{\text{Pt}} = -0{,}018 \cdot 10^{-6}.$$

Mit Ausschluß jener störenden Einflüsse, welche Schwankungen von täglicher Periode bewirken, also mit Benutzung der Resultate beider Versuchsreihen und der Formel (b) erhalten wir aber richtiger

$$\varkappa_{\text{Magnalium}} - \varkappa_{\text{Pt}} = +0{,}006 \cdot 10^{-6}.$$

8. Über Beobachtungen zur Entscheidung der Frage, ob eine Absorption der Anziehung durch dazwischenliegende Körper stattfindet.

Mit unseren vorangehenden Betrachtungen in engstem Zusammenhange steht die Frage, ob die von einem Körper A auf einen anderen B ausgeübte Anziehung von einem dritten dazwischen liegenden Körper C abhängig sei, insbesondere, ob den Körpern ein Absorptionsvermögen gegen Anziehung zuzuschreiben sei. Denn wäre dieses letztere der Fall, so müßten Körper verschiedener Form und Größe verschieden von einem anderen angezogen werden. Ja, es müßte diese Anziehung sogar davon abhängen, wie die verschiedenen Teile des angezogenen Körpers gegen den anziehenden gerichtet sind. Die vorgelagerten Teile des angezogenen Körpers würden ja dann die Anziehung seiner dahinter gelegenen Teile beeinflussen. In dieser Auffassung können schon die vorher beschriebenen die Anziehung verschiedener Körper betreffenden

Beobachtungen als solche betrachtet werden, die zur Entscheidung der hier aufgeworfenen Frage dienen. Doch ist bezüglich derselben auch die Möglichkeit des direkten Versuches nicht ausgeschlossen.

Schon im Jahre 1902 haben wir derartige Versuche ausgeführt, und zwar mit dem Gravitationskompensator.[1])

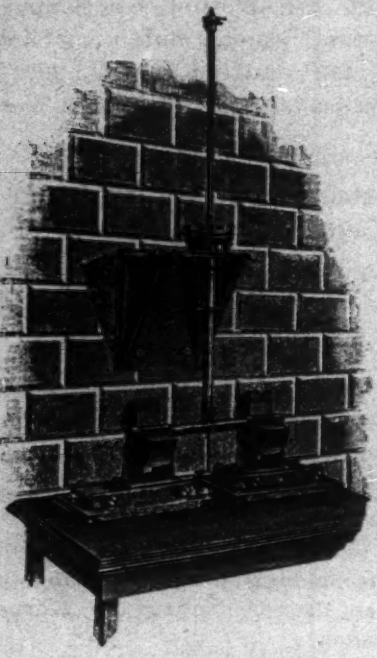


Fig 8.

Die an beiden Enden eines 50 cm langen Drehwagebalkens befestigten Messingkugeln von je 30 g Gewicht sind da außer einem metallenen Schutzrohre noch von den zur Kompensation dienenden Vorrichtungen umgeben (vgl. Figg. 8 u. 9.).

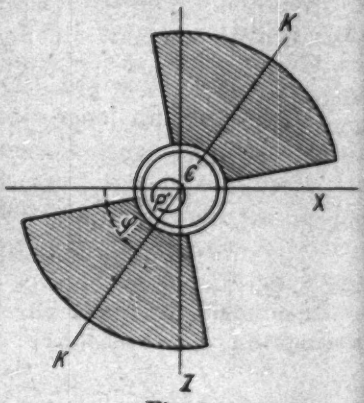


Fig. 9.

Jede dieser an den zwei Enden angebrachten Vorrichtungen besteht aus einer das Schutzrohr umgebenden zylindrischen Metallhülse von 5 cm Durchmesser. Diese Metallhülsen tragen je zwei sich gegenüber liegende Zylinderquadranten (Kompensationsmassen) aus Bleiguß und ruhen auf horizontalen Achsenlagern, so daß der Neigungswinkel φ ihrer Mittellinie KK zur Horizontalen durch Drehung verändert werden kann. Die Dimensionen dieser Quadranten sind: innerer Radius 2,5 cm, äußerer Radius 12 cm, Dicke, d. h. Abstand der beiden ebenen Begrenzungsflächen 9,5 cm. Die Enden des Balkens, richtiger

1) R. v. Eötvös, Untersuchungen über Gravitation und Erdmagnetismus. Wied. Ann. 59. S. 392. 1896.

die daran haftenden Messingkugeln schweben in der Mitte je eines kompensierenden Quadrantenpaares.

Der Mittelpunkt P der Kugeln am Balkenende sollte bei vollkommen eingestelltem Instrumente in die Drehungsachse C der Kompensatoren zu liegen kommen. Da aber diese Vollkommenheit nicht erreicht werden kann, haben wir in unserer Figur P und C als voneinander abstehend dargestellt, und so werden wir auch die Koordinaten von P, bezogen auf ein durch C gelegtes System, XZ durch ξ und ζ bezeichnen.

In dem gegenwärtigen Falle wurde dieses Instrument stets so benützt, daß die beiden Kompensatoren zu dem von ihnen umschlossenen Balkenende die gleiche Lage hatten. Stellt die Figur den Querschnitt des Kompensators und der darin schwebenden Kugel dar, wie er einem Beobachter erscheint, der, vor dem einen Ende stehend, nach der Drehungsachse schaut, so stellt sie auch das gleiche dar bezüglich auf das andere Ende des Balkens und den anderen Teil des Kompensators für einen Beobachter, der dieses andere Ende ebenfalls der Drehungsachse zugekehrt betrachtet.

In diesem Falle kann das durch die Anziehung der Kompensatoren auf den Balken ausgeübte Drehungsmoment in folgender Form ausgedrückt werden:

$$F = A\,\xi + B\cos\varphi + \xi\,C\cos 2\varphi + \zeta\,D\sin 2\varphi.$$

Bei den in Frage stehenden Untersuchungen wurden nun die Kompensatoren in vier um je einen rechten Winkel abstehende Stellungen gebracht und zwar

Stellung I	Stellung II
$\varphi_1 = 45^0$	$\varphi_2 = 135^0$
$F_1 = A\,\xi_1 + B\cos\frac{\pi}{4} + \zeta D;$	$F_2 = A\,\xi_2 - B\cos\frac{\pi}{4} - \zeta D;$
Stellung III	**Stellung IV**
$\varphi_3 = 225^0$	$\varphi_4 = 315^0$
$F_3 = A\,\xi_3 - B\cos\frac{\pi}{4} + \zeta D;$	$F_4 = A\,\xi_4 + B\cos\frac{\pi}{4} - \zeta D.$

Nehmen wir an, daß die Anziehung der Erdmassen auf die Massen unserer Drehwage durch die dazwischen liegenden Kompensatormassen einer Absorption ähnlich beeinflußt werden, so addiert sich zu diesem Drehungsmoment F noch ein anderes Φ, welches je nach der eingenommenen Stellung der

Kompensatoren nach vorwärts oder nach rückwärts gerichtet ist.

Denken wir uns nämlich die Erde durch eine die Balkenachse enthaltende Vertikalebene in zwei Hälften geteilt, so wirkt die Anziehung der einen (vgl. Fig. 10) durch die Kompensatoren, der anderen aber, ohne diese zu durchdringen. Jede dieser Hälften erzeugt eine horizontale Anziehungskomponente, deren Größe, auf die Masseneinheit bezogen, ohne Berücksichtigung einer möglichen Absorption gleich G/π und nach der Seite gerichtet ist, wo die anziehende Halberde liegt. Findet aber Absorption statt, so ist die von ihr beeinflußte Anziehung einer Erdhälfte

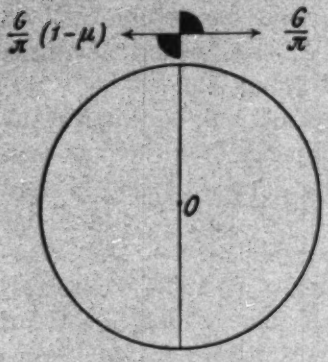


Fig. 10.

$$\frac{G}{\pi}(1-\mu)$$

zu setzen, wo μ vom Absorptionsvermögen des dazwischenliegenden Körpers, ferner von seiner Form, seiner Größe und Lage abhängig ist.

Die Wirkung beider Erdhälften zusammen ergibt so eine horizontale Kraftkomponente, die nach jener Seite gerichtet ist, wo die Absorption geringer ist. Wenn wir mit m die Masse je einer Kugel am Drehwagebalken, und l ihren Drehungshalbmesser bezeichnen, so sind die aus der einseitigen Absorption entstehenden Drehungsmomente in den vier Kompensatorstellungen

Stellung I	Stellung II
$\Phi_1 = -2ml\frac{G}{\pi}\mu;$	$\Phi_2 = +2ml\frac{G}{\pi}\mu;$
Stellung III	**Stellung IV**
$\Phi_3 = -2ml\frac{G}{\pi}\mu;$	$\Phi_4 = +2ml\frac{G}{\pi}\mu.$

Das Gleichgewicht des Drehwagebalkens denken wir uns nun hervorgebracht von der Summe der Drehungsmomente F und Φ einerseits, von dem gegen die Torsion wirkenden Drehungsmomente andererseits. Dieses letztere drücken wir in der Form $\tau\vartheta_0 + \tau\vartheta$ aus, wo ϑ_0 eine Lage des Balkens be-

deutet, bei welcher $\xi = 0$ ist und $\vartheta_0 + \vartheta$ den ganzen Torsionswinkel darstellt. Setzen wir noch

$$\xi = l\,\vartheta,$$

so erhalten wir als Bedingungen des Gleichgewichtes in den vier Stellungen I—IV:

$$\tau\,\vartheta_0 + \tau\,\vartheta_1 = A\,l\,\vartheta_1 + B\cos\frac{\pi}{4} + \zeta D - 2\,m\,l\,\frac{G}{\pi}\,\mu,$$

$$\tau\,\vartheta_0 + \tau\,\vartheta_2 = A\,l\,\vartheta_2 - B\cos\frac{\pi}{4} - \zeta D + 2\,m\,l\,\frac{G}{\pi}\,\mu,$$

$$\tau\,\vartheta_0 + \tau\,\vartheta_3 = A\,l\,\vartheta_3 - B\cos\frac{\pi}{4} + \zeta D - 2\,m\,l\,\frac{G}{\pi}\,\mu,$$

$$\tau\,\vartheta_0 + \tau\,\vartheta_4 = A\,l\,\vartheta_4 + B\cos\frac{\pi}{4} - \zeta D + 2\,m\,l\,\frac{G}{\pi}\,\mu.$$

Wird von der Summe der ersten und dritten dieser Gleichungen die Summe der zweiten und vierten abgezogen, so erhält man:

$$(\tau - A\,l)(\vartheta_1 + \vartheta_3 - \vartheta_2 - \vartheta_4) = 4\,\zeta D - 8\,m\,l\,\frac{G}{\pi}\,\mu.$$

Bei der Beobachtung mit Spiegel und Skala bezeichnen wir mit n die Skalenablesung und mit L die in Skalenteilen abgemessene Entfernung der Skala vom Spiegel, es ist also

$$n_1 + n_3 - n_2 - n_4 = \frac{8\,L\,D\,\zeta}{\tau - A\,l} - \frac{16\,L\,m\,l}{\tau - A\,l}\,\frac{G}{\pi}\,\mu.$$

Zur Berechnung unserer nachfolgenden Beobachtungen wurde nun, dem benutzten Apparate entsprechend, als Resultat hier genügenden angenäherten Abmessungen gesetzt

$L = 1315$ Skalenteile, $m = 30$ g, $l = 25$ cm, $G = 982$ C.G.S.

$$\tau - A\,l = 0{,}103 \text{ C.G.S.}$$

Letztere Größe wurde durch Ablenkungsversuche am Kompensatorbalken bestimmt. Mit diesen Werten wird

$$n_1 + n_3 - n_2 - n_4 = \frac{8\,L\,D}{\tau - A\,l}\,\zeta - 47890 \cdot 10^6\,\mu.$$

Der Faktor von ζ läßt sich aus den Dimensionen des Apparates unschwer berechnen, wir haben aber deren Größe auch in der Weise durch Beobachtungen bestimmt, daß wir zwei Werte der Größe $(n_1 + n_3 - n_2 - n_4)$ feststellten, die verschiedenen Werten von ζ entsprachen. Es ist dann

$$(n_1' + n_3' - n_2' - n_4') - (n_1 + n_3 - n_2 - n_4) = \frac{8\,L\,D}{\tau - A\,l}\,(\zeta' - \zeta).$$

Eine solche Veränderung des Wertes von ζ kann durch ein Senken oder Heben der auf Fußschrauben stehenden Kompensatoren leicht bewerkstelligt und gemessen werden. Aus solchen Versuchen erhielten wir, wenn ζ in Zentimeter abgemessen wird

$$\frac{8LD}{\tau - Al} = 608,$$

so daß

$$n_1 + n_3 - n_2 - n_4 = 608\,\zeta - 47890 \cdot 10^6 \cdot \mu$$

und

$$\mu = \frac{n_2 + n_4 - n_1 - n_3}{47890 \cdot 10^6} + \frac{608\,\zeta}{47890 \cdot 10^6}.$$

Die Zahlenwerte dieser Formel legen wohl ein Zeugnis dafür ab, wie groß die bei der Bestimmung von μ erreichbare Genauigkeit sei, weisen aber auf die Schwierigkeiten hin, die dabei überwunden werden müssen. Diese bestehen nicht nur bezüglich des Schutzes von störenden Einflüssen, welche bei so großer Genauigkeit doppelt in die Wagschale fallen, sondern besonders auch darin, daß der Einfluß des mit ζ multiplizierten Gliedes möglichst vermieden oder sicher festgestellt werden muß.

Bei unseren Versuchen bot die feste Aufstellung des Apparates in einem gleichmäßig temperierten Kellerraume gehörigen Schutz und mit Hilfe von Kathetometern gelang es uns, auch die Kompensatoren so zu stellen, daß ζ nicht mehr als etwa $^1/_{500}$ cm von Null verschieden war. Unter solchen Umständen haben wir schon vor mehreren Jahren drei Versuchsreihen ausgeführt, deren Ablesungen in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt sind.

Stellung		Ablesungen		
		17. April	20. April	23. April
I.	n_1	246,2	264,0	266,2
II.	n_2	247,4	264,6	268,0
III.	n_3	246,3	263,8	267,1
IV.	n_4	246,0	262,5	266,6
I.	n_1	246,0	263,9	265,9

Hieraus berechnen wir mit Weglassung des mit ζ proportionalen Gliedes aus den Beobachtungen

vom 17. April $\mu = + \frac{1}{47890 \cdot 10^6} \cdot 1{,}0$,

vom 20. April $\mu = - \frac{1}{47890 \cdot 10^6} \cdot 0{,}6$,

vom 23. April $\mu = + \frac{1}{47890 \cdot 10^6} \cdot 1{,}4$.

Bedenken wir, daß eine fehlerhafte Einstellung bezüglich des ζ von nur $^1/_{50}$ mm $= {}^1/_{500}$ cm einen die Einheit etwas übersteigenden Fehler in diesem Werte bedingen würde, so sind wir berechtigt, die von Null um etwa eine Einheit abweichenden verschiedenen Werte von μ dieser Unvollkommenheit zuzuschreiben. Soweit es auf Grund weniger Versuche erlaubt ist, können wir also behaupten, daß μ, *das ist die Schwächung der Erdanziehung durch den dazwischen liegenden Kompensatorquadranten, kleiner als ihr fünfzigtausend Millionstel war.*

Versuche, wie die beschriebenen, sollten mehrfach wiederholt werden, um an Beweiskraft zu gewinnen, auch sollte ihre Genauigkeit möglichst gesteigert werden, was besonders durch eine derartige Dimensionierung des Apparates erreicht werden kann, die uns von dem Einflusse des mit ζ proportionalen Gliedes befreit.

Betrachten wir nun die Bedeutung des bezüglich μ erzielten Resultates. Wir glauben uns der Mühe einer genauen Berechnung dieser Größe unter der Vorausschickung einer der durchstrahlten Strecke proportionalen Absorption hier entziehen zu dürfen, handelt es sich ja doch nur um Feststellung eines minimalen Grenzwertes. Wohl sind wir aber berechtigt, zu behaupten, daß die durchschnittliche Länge jener Teile der von den Punkten der einen Erdhälfte zur angezogenen Kugel führenden Geraden, welche in die Masse des Kompensators fallen, nicht unter fünf Zentimeter ist. Wir können also behaupten, daß die Anziehung der Erde beim Durchgang durch eine Bleischicht von 5 cm Dicke keine Absorption erleidet, welche ein fünfzigtausend Millionstel derselben erreicht. Für eine Bleischicht von 1 m Dicke würde diese untere Grenze ein zweitausendfünfhundert Millionstel betragen und für die Absorption längs eines ganzen Erddurchmessers etwa ein Vierhundertstel. Nehmen wir aber an, daß die Absorption mit der durchlaufenden Masse proportional wäre, so müßte unseren Versuchen entsprechend *die Absorption der ganzen Erde längs*

eines Durchmessers derselben weniger, als etwa ein Achthunderstel betragen.

Beobachtungen der Ebbe und Flut und der sie erzeugenden Kräfte lassen aber diesen minimalen Grenzwert einer eventuellen Absorption der Anziehung durch den Erdkörper noch um vieles kleiner erscheinen.

In einfachster Weise können wir uns hiervon überzeugen, wenn wir die der Anziehung von Sonne oder Mond entsprechenden vertikalen Kräfte in zwei Punkten auf der Erde betrachten, für welche die Zenitdistanz jener Himmelskörper $\zeta = 0$ und $\zeta = \pi$ ist.

Statt
$$-Z = 2f\frac{M}{D^2}\frac{a}{D}$$
wie im Falle, daß überhaupt keine Absorption stattfindet, ist, wenn eine solche vorhanden, zu setzen:
$$-Z = 2f\frac{M}{D^2}\frac{a}{D} + \mu f\frac{M}{D^2},$$
oder
$$-Z = 2f\frac{M}{D^2}\frac{a}{D}\left(1 + \mu\frac{D}{2a}\right),$$
wo μ die Größe jenes Teiles der Anziehung bedeutet, der von der Erdmasse längs der Strecke eines Erdhalbmessers absorbiert wird.

Für die durch die Sonne erzeugte Flut haben wir also zu setzen:
$$-Z = 2f\frac{M}{D^2}\frac{a}{D}(1 + 11800\,\mu),$$
über die Mondflut aber
$$-Z = 2f\frac{M'}{D'^2}\frac{a}{D'}(1 + 30{,}14\,\mu).$$

Würde μ den durch unsere Drehwagebeobachtungen festgestellten Grenzwert von $^1/_{1600}$ erreichen, dann wäre für die Sonne
$$-Z = 2f\frac{M}{D^2}\frac{a}{D}(1 + 7{,}4),$$
für den Mond aber
$$-Z = 2f\frac{M'}{D'^2}\frac{a}{D'}(1 + 0{,}02).$$

Die Sonnenflut müßte in diesem Falle auf etwa ihr Achtfaches vergrößert werden, während die Mondflut kaum merklich verändert würde.

Schon die rohesten Beobachtungen der Fluterscheinung widersprechen einer solchen Annahme. Wohl aber kann daran gedacht werden, durch Beobachtung der fluterzeugenden Kräfte den Wert von μ zu ermitteln oder wenigstens die untere Grenze genauer zu bestimmen, die diesen Wert nicht übersteigen kann.

Das Verhältnis der fluterzeugenden Kraft der Sonne zu der des Mondes ist nämlich entsprechend den vorangehenden Betrachtungen

$$\frac{Z}{Z'} = \frac{Z_0}{Z_0'}(1 + 11\,700\,\mu),$$

wo Z_0/Z_0' jenen theoretischen Wert dieses Verhältnisses darstellt, den wir unter der Annahme $\mu = 0$ erhalten.

Nehmen wir an, wozu wir wohl berechtigt sind, daß die langjährigen Beobachtungen der Fluterscheinungen uns, wenn nicht zu mehr, doch wenigstens zur Behauptung berechtigen, daß die Höhe der Sonnenfluten jene der Mondfluten nicht übersteigt, so haben wir hiermit auch den Beweis dafür geliefert, daß die Anziehung der Sonne längs eines Erdhalbmessers weniger als ihren zehntausendstel Teil einbüßt. Zu diesem Resultat gelangen wir mit Hilfe unserer letzten Formel, indem wir in ihr

$$\frac{Z}{Z'} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{Z_0}{Z_0'} = \frac{1}{2{,}2}$$

setzen.

Genauere Resultate dieser Art sind wohl von Beobachtungen der fluterzeugenden Kraft zu erwarten.

9. Einige Versuche mit radioaktiven Substanzen.

Die Untersuchungen radioaktiver Substanzen haben wir nach zwei Richtungen ausgeführt; erstens bezüglich des Verhältnisses ihrer Masse zu der auf sie ausgeübten Erdanziehung, zweitens die Frage betreffend, ob sie auf diese Anziehung absorbierend wirken oder selbst eine spezifische Anziehung oder Abstoßung bewirken.

a) Beobachtungen, betreffend das Verhältnis von Masse und Anziehung.

Die Versuche führten wir mit einem Radiumpräparate aus, das, aus dem Curieschen Laboratorium stammend, uns zur Verfügung gestellt wurde. Das Gesamtgewicht des in einem Glasröhrchen eingeschlossenen Präparates war 0,200 g,

0,100 g reines $RaBr_2$ enthaltend mit einer Aktivität gleich dem 1500000fachen des metallischen Uraniums. Dieses Präparat stand uns nur auf kurze Zeit zur Verfügung und zwar am Beginne dieser Arbeit, weshalb wir auch unsere Beobachtungen nur nach dem ersten Verfahren ausführen konnten.

Das Radium enthaltende Glasröhrchen wurde in der Mitte einer verschlossenen Messingröhre sorgfältig befestigt und in dieser auf das Balkenende gehängt, dann wurden die Beobachtungen in derselben Weise ausgeführt, wie dies mit dem Magnalium und dem Holze geschah.

Dabei hatten wir aber zu berücksichtigen, daß die hängende Masse M_a nicht homogen war, und nur etwa ihr $^1/_{250}$tel Teil aus $RaBr_2$ bestand.

Die direkte Bestimmung bezog sich so auf einen mittleren Attraktionskoeffizienten $\varkappa_a$ der ganzen Masse M_a, zu dem der Attraktionskoeffizient $\varkappa_{Ra}$ des Radiumbromids nur mit der Masse von $^1/_{250}$ M_a ihren Beitrag leistet. Wenn wir also in diesem Falle den Wert $(\varkappa_a - \varkappa_{Pt})$ der Einwirkung des Radiumpräparates allein zuschreiben, so werden wir zu setzen haben:

$$\varkappa_{Ra} - \varkappa_{Pt} = \frac{1}{250}(\varkappa_a - \varkappa_{Pt}).$$

Erste Versuchsreihe.

An dem Ende a des Balkens 1 des doppelten Schwerevariometers wurde die das Radiumpräparat enthaltende geschlossene Messingröhre von 9,62 cm Länge und 0,90 cm Durchmesser gehängt. Es war

$$M_a = 25{,}396\text{ g}, \quad h = 21{,}55\text{ cm}.$$

Aus den beobachteten 15 Werten ergibt sich der Mittelwert

$$m = +\,6{,}566 \pm 0{,}028$$

und aus den beobachteten 43 Werten

$$v = -\,1{,}736 \pm 0{,}008.$$

Zweite Versuchsreihe.

Als solche dienten die mit demselben Apparate für die Bestimmung $(\varkappa_{Holz} - \varkappa_{Pt})$ ausgeführten Beobachtungen (vgl. S. 34), wobei das Ende a mit einem Platinzylinder belastet war.

Die Mittelreste dieser Versuchsreihe waren

$$m' = +\,6{,}595 \pm 0{,}016; \quad v' = -\,1{,}754 \pm 0{,}011.$$

Bei der Berechnung von $\varkappa_a - \varkappa_{Pt}$ *nach der Formel* (17) setzen wir als Mittelwert

$$M_a = 25{,}396 \text{ g} \quad \text{und} \quad \frac{\tau}{4 L M_a l_a G \sin \varepsilon} = 0{,}1178 \cdot 10^{-6}.$$

In der N-Stellung waren

$$n = 191{,}5 \quad \text{und} \quad n' = 191{,}3,$$

also $n - n' = + 0{,}2$, demnach ist $m(\Delta a - \Delta a')$ zu vernachlässigen.

Es ist

$$\frac{h - h'}{h} = + 0{,}017 \quad \text{und} \quad v \frac{h - h'}{h} = - 0{,}029,$$

so erhalten wir

$$\varkappa_a - \varkappa_{Pt} = + 0{,}005 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

So wie bei der Berechnung der Versuche mit Magnalium und Holz nach der Formel (20) berechnet, erhalten wir aber

$$\varkappa_a - \varkappa_{Pt} = - 0{,}001 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}$$

und endlich nach unserer vorangehenden Feststellung

$$\varkappa_{Ra} - \varkappa_{Pt} = - 0{,}25 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}50 \cdot 10^{-6}.$$

b) Beobachtungen, betreffend eine spezifische mechanische Wirkung von Radiumpräparaten.

Wir wollen hier noch über einige Versuche Bericht erstatten, die wir vor mehreren Jahren (1904) mit der Absicht anstellten, eventuelle mechanische Wirkungen der Radiumpräparate auf den Drehwagebalken zu entdecken.

Die Untersuchungen führten uns in das von Hrn. Robert Geigel in seiner Abhandlung „Über Absorption von Gravitationsenergie durch radioaktive Substanzen“[1]) betretene Gebiet. Nach den bald erfolgten Bemerkungen des Hrn. W. Kaufmann zu der Arbeit des Hrn. R. Geigel[2]) schien uns damals die Veröffentlichung noch weiterer Bemerkungen überflüssig zu sein, doch glauben wir, daß unsere Versuche im Rahmen dieser Abhandlung der Aufzählung Wert sind.

Bei den Versuchen wurden 10 mg eines Radiumpräparates benützt; die Aktivität dieses Präparates war etwa die 1000000fache des Metalluraniums.

1) R. Geigel, Ann. d. Phys. **10**. S. 429. 1903.
2) R. Geigel, Ann. d. Phys. **10**. S. 894. 1903.

Das Radiumpräparat war in einem Glasröhrchen von 4,5 cm Länge und 0,5 cm äußerem Durchmesser und 0,66 g Gewicht eingeschlossen.

Versuch Nr. 1.

Nach der Ablesung der Gleichgewichtslage des Schwerevariometers wurde das Radiumpräparat enthaltende Röhrchen innerhalb des Drehwagegehäuses gebracht und dort auf einem leichten Drahtgerippe so aufgestellt, daß dieses Röhrchen am Ende b des Balkens parallel dem dort eingeschobenen Platinzylinder mit demselben in gleiche Höhe zu liegen kam.

Das Radiumröhrchen wurde einmal auf die eine, dann auf die entgegengesetzte Seite des schwebenden Platinzylinders gestellt und jedesmal ihre Gleichgewichtslage bestimmt. Die Entfernung H zwischen Platinzylinder und Röhrchen konnte mit Hilfe der Ablesung jenes Skalenteiles n_s berechnet werden, bei welcher der noch schwingende Balken von dem Röhrchen zurückgeschlagen wurde.

In der Entfernung $H = 50$ Skt. $= 4{,}05$ mm hat das Röhrchen den Platinzylinder um 1,8 Skalenteile abgestoßen, entsprechend einer Kraft P, deren Größe sich leicht berechnen läßt aus

$$\frac{lP}{\imath} = \frac{n' - n}{2L},$$

also

$$\frac{20\,P}{0{,}5} = \frac{1{,}8}{2464}.$$

Abstoßungskraft $P = 0{,}000018_2$.

Bei der Wiederholung des Versuches erhielten wir

Abstoßungskraft $P = 0{,}000018_8$.

Das pulverförmige Radiumpräparat lag bei diesen Versuchen längs dem Röhrchen am Boden desselben verstreut, also um etwa 2 mm unter der Achse des Platinzylinders.

Versuch Nr. 2.

Alles wie bei Versuch Nr. 1 mit dem Unterschiede, daß das Radiumröhrchen um etwa 3 mm über den Platinzylinder gehoben wurde. Bei $H = 41$ Skt. $= 3{,}2$ mm zieht das Röhrchen den Platinzylinder um 2,5 Skalenteile an mit der

Anziehungskraft $P = 0{,}000025_3$.

Versuch Nr. 3.

Statt der das Radiumpräparat enthaltenden Röhre wurde eine leere Glasröhre gleicher Form und Größe, wie bei Versuch Nr. 1 in das Instrumentengehäuse gebracht. Es zeigten sich nur Spuren einer Abstoßung, welche $P = 0{,}000001$ nicht überstiegen und mit der Zeit abzunehmen schienen.

Mehrfach haben wir noch derartige Versuche ausgeführt und das erstgefundene Resultat dadurch bestätigt. Ihre einfachste, aber mehr als leichtsinnige Erklärung wäre die Annahme einer spezifischen Anziehungskraft der radioaktiven Substanz, entsprechend der Anziehung bei Versuch Nr. 2, nebst einer Absorption der Erdanziehung durch dieselbe, welche die scheinbare Abstoßung des Versuchs Nr. 1 bewirken könnte. Der Versuch Nr. 3, bei welchem eine solche Substanz ausgeschlossen war, scheint ähnliche Schlüsse noch zu bekräftigen, doch dürfen wir nicht vergessen, daß dies hierbei benützte Glasröhrchen das Radiumröhrchen nur bezüglich seiner Massenwirkung, nicht aber bezüglich seiner anderen, insbesondere ihrer Wärmewirkung ersetzt.

Um jeden Zweifel in dieser hochwichtigen Frage aufheben zu können, haben wir die Wirkung eines Glasröhrchens untersucht, welches nicht nur der Form und der Masse nach gleich dem Radiumröhrchen war, sondern auch wie diese beständig Wärme ausstrahlte.

In das Glasröhrchen wurde ein kurzes Stück Platindraht von 0,04 mm Durchmesser, mit dem elektrischen Widerstande von 1,41 Ohm eingeschmolzen und dann durch einen Strom von entsprechender Intensität erwärmt.

Voran ging ein sorgfältiger Vergleich der Wärmemengen, welche dieses durch den Strom erwärmte Röhrchen und das Radiumröhrchen in gleichen Zeiten ausstrahlten. Ein solcher Vergleich, mit Hilfe thermoelektrischer Methoden ausgeführt, ergab als Resultat, daß unser Radiumpräparat in der Stunde 0,169 g Kalorien ausstrahlte, entsprechend einer Stromstärke von 0,0118 Amp. Das Röhrchen mit dem Platindraht wurde nun in das Innere des Gehäuses gebracht und die Stromleitung durch sorgfältig verschlossene Bohrlöcher festgestellt.

Versuch Nr. 4.

Bei $H = 32$ Skt. $= 2{,}4$ mm trat eine Abstoßung von $1{,}8_5$ Skt. ein, es war also die

Abstoßungskraft $P = 0{,}000018_7$

gleich der Abstoßungskraft im Versuche Nr. 1.

Versuch Nr. 5.

Der Drehwagebalken wurde um etwa 3 mm tiefer gesenkt. Es war eine Anziehung wie bei Versuch Nr. 2

Anziehungskraft $P = 0{,}000024_8$.

Bei Wiederholung der Versuche Nr. 4 und Nr. 5 mit einer größeren Stromstärke von $\imath = 0{,}0250$ Amp. ergab sich im Falle gleicher Höhe des Platinzylinders und des Erwärmungsdrahtes (Versuch Nr. 4) eine Abstoßung von 9 Skalenteilen, im Falle der höheren Lage dieses letzteren (Versuch Nr. 5) aber eine Anziehung bis zur Berührung.

Wir glauben durch diese Versuche zur Genüge bewiesen zu haben, daß die Anziehungen und Abstoßungen, die sich in den Versuchen Nr. 1 und Nr. 2 kundgaben, nicht von einer spezifischen mechanischen Wirkung des Radiumpräparates und auch nicht von einer Absorption der Erdanziehung hervorgerufen wurden, sondern lediglich die Folge thermischer Einwirkungen waren, welche hauptsächlich durch Erwärmung der Luft mechanisch tätig werden.

Das benützte Radiumpräparat von etwa 10 mg Gewicht übte also auf den Drehwagebalken in der Entfernung von etwa 4 mm gewiß keine spezifische anziehende oder abstoßende Kraft aus, die die Größe einer Einheit von der Ordnung 10^{-6} C.G.S. erreichen würde. Auch konnte keine Spur einer absorbierenden Wirkung der Erdanziehung erkannt werden.

10. Zusammenstellung der Resultate.

1. Beobachtungen nach der Methode von Eötvös.

Betrachten wir in der Newtonschen Formel

$$P = f \frac{m\,m'}{r^2}$$

f als von der Beschaffenheit des angezogenen Körpers abhängig und setzen

$$f = f_0 (1 + \varkappa),$$

so können die Resultate unserer Beobachtungen durch die aus ihnen berechneten Werte der Größe $\varkappa$, des spezifischen Attraktionskoeffizienten, dargestellt werden. Es folgen hier die

gefundenen Werte von $\varkappa - \varkappa_{Pt}$ mit den mittleren Fehlern ihrer Bestimmung, wo

$$\varkappa_{Pt} = 0, \quad \text{wenn} \quad f_{Pt} = f_0.$$

	$\varkappa - \varkappa_{Pt}$
Magnalium	$+ 0{,}004 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}$
Schlangenholz	$- 0{,}001 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}$
Kupfer	$+ 0{,}004 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}$
Wasser	$- 0{,}006 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-6}$
Kristall. Kupfersulfat	$- 0{,}001 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-6}$
Kupfersulfatlösung	$- 0{,}003 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-6}$
Asbest	$+ 0{,}001 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-6}$
Talg	$- 0{,}002 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-6}$

Diese für $\varkappa - \varkappa_{Pt}$ gefundenen Mittelwerte sind in vier Fällen kleiner, in drei Fällen etwas größer als ihre mittleren Fehler und in einem Falle sind sie gleich.

Die Wahrscheinlichkeit eines von Null verschiedenen Wertes der Größe $\varkappa$ ist aber selbst in diesen Fällen eine verschwindend kleine, da eine Durchsicht der entsprechenden Beobachtungsdaten längere Reihen nahezu gleich bleibender Abweichungen vom Mittelwerte erkennen läßt, deren Einfluß auf dieses Mittel nur durch noch viel länger fortgesetzte Beobachtungen behoben werden könnte.

Zwischen den der Beobachtung unterworfenen Körpern befinden sich solche von sehr verschiedenem spezifischen Gewicht, verschiedenem Molekulargewicht und Molekularvolum, auch solche von verschiedenem Aggregatzustande und verschiedener Struktur.

Wir glauben behaupten zu dürfen, daß bezüglich der Erdanziehung $\varkappa$ für all diese Körper den Wert von $0{,}005 \cdot 10^{-6}$ nicht erreicht.

Bezüglich der Frage, ob sich die Anziehung infolge einer in dem angezogenen Körper vorgegangenen chemischen Reaktion oder Auflösung verändert, erhielten wir noch kleinere Grenzwerte.

Für die Landoltsche Silbersulfat-Ferrosulfatreaktion fanden wir nämlich

$$\varkappa_{vor} - \varkappa_{nach} = 0{,}000 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6},$$

und für die Auflösung von Kupfersulfat in Wasser nach dem von Heydweiller angegebenen Verhältnis

$$\varkappa_{vor} - \varkappa_{nach} = 0{,}002 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}.$$

2. Beobachtungen im Meridian.

Für die Anziehung der Sonne erhielten wir

$$\varkappa_{\text{Magnalium}} - \varkappa_{\text{Platin}} = + 0{,}006 \cdot 10^{-6}.$$

3. Beobachtungen, betreffend eine der Absorption ähnliche Beeinflussung oder Anziehung durch dazwischenliegende Körper.

Aus Versuchen mit dem Gravitationskompensator ergab sich, daß eine Bleischichte von 5 cm Dicke keine Absorption bewirkt, welche die Größe $0{,}00002 \cdot 10^{-6}$ erreicht.

Dementsprechend:

Absorption einer 1 m starken Bleiplatte $< 0{,}0004 \cdot 10^{-6}$ Erdanziehung, Absorption durch die Erde längs eines ihrer Durchmesser $< {}^1/_{800}$ Erdanziehung.

4. Beobachtungen mit radioaktiven Substanzen.

Aus Versuchen mit einem Radiumpräparate von 0,20 g Gewicht ergab sich

$$\varkappa_{RaBr_2} - \varkappa_{Pt} = - 0{,}25 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}50 \cdot 10^{-6}.$$

Aus Versuchen mit einem anderen Präparate ersahen wir:

a) daß dasselbe auf einen um 4 mm von ihm abstehenden Platinzylinder von 80 g Gewicht keine spezifische Anziehung oder Abstoßung ausübt, welche eine Einheit der Ordnung 10^{-6} erreichen würde;

b) daß dieses Präparat auch keine bemerkbare Absorption der Erdanziehung bewirkt.

Mit wenigen Worten können wir das Endresultat unserer Arbeit aussprechen.

Wir haben eine Reihe von Beobachtungen angestellt, die an Genauigkeit alle vorangehenden übertrafen, doch könnten wir in keinem Falle eine merkbare Abweichung von dem Gesetze der Proportionalität von Trägheit und Gravität entdecken.

(Eingegangen 27. Februar 1922.)

3. *Zur Theorie einer neuen Umwandlungserscheinung in Metallen;* *von G. Borelius.*

1. Neulich ist in zwei Mitteilungen zu diesen Annalen[1)a.2)] über eine durch thermoelektrische Messungen an Eisen aufgewiesene neue Umwandlungserscheinung berichtet worden. Die Erscheinung besteht in einer ganzen Reihe von Umwandlungen, die mit gleichen Temperaturdifferenzen wiederkehren, so daß die Lage der n-ten Umwandlung auf der absoluten Temperaturskala angenähert durch die Gleichung

$$T_n = A \cdot n \tag{1}$$

angegeben werden kann, wo A eine konstante Größe ist. Später ist diese als Z-Umwandlungen bezeichnete Erscheinung auch in Wolfram gefunden worden, worüber später, wenn die Messungen auch auf andere Metalle ausgedehnt worden sind, näher berichtet werden soll. Für die reinsten Eisensorten wurde als Mittelwert $A = 97°$ gefunden und für Wolfram $A = 81°$. Im folgenden werde ich versuchen, eine theoretische Erklärung der Sache zu geben, die sie auf die quantenhafte Verteilung der Schwingungsenergie der Atome zurückführt.

2. Nach den von Born und v. Kármán[3)] u. a. entwickelten Vorstellungen führen die Atome im Atomgitter der einfachen festen Körper Schwingungen aus, deren Frequenzen sich so in der Nähe einer oberen Grenzfrequenz ansammeln, daß man mit ziemlich guter Annäherung, jedenfalls bei höheren Temperaturen, mit einer gemeinsamen Frequenz ν rechnen darf. In dieser Annäherung hat man sich also die Schwingungsenergie in Quanten von der Größe $h\nu$ (h Plancks Konstante) verteilt vorzustellen. Mit steigender Temperatur nimmt die

1) G. Borelius u. F. Gunneson, Ann. d. Phys. 67. S. 227. 1922.
2) G. Borelius, Ann. d. Phys. 67. S. 236. 1922.
3) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. Zeitschr. 13. S. 297. 1912.

Zahl der Quanten zu. Von dieser in sich ganz stetigen Zunahme können wir zu der Möglichkeit von besonders ausgezeichneten Temperaturen durch die Annahme gelangen, daß eine höhere Quantenzahl sich dann in anderer Weise geltend machen kann, wenn ein bestimmter Bruchteil der Atome ihn erreicht hat. Demgemäß machen wir also die Hypothese: Die Z-Umwandlung von Ordnungszahl n tritt bei der Temperatur auf, wo die Zahl der Atome, deren Quantenzahl gleich oder größer als n ist, zu einem bestimmten Bruchteile $(1/r)$ der gesamten Atome gestiegen ist.

3. Es gilt dann zunächst, die statistische Verteilung von P Quanten auf N Atome zu berechnen. Die Durchführung der Berechnung verdanke ich meinem Freunde, dem Privatdozenten für Mathematik F. Ryde. Nach den allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik können die P Quanten sich in

$$C_N(P) = \frac{(P+N-1)!}{P!\,(N-1)!} \tag{2}$$

verschiedenen und gleich wahrscheinlichen Weisen auf die N Atome verteilen. Die Wahrscheinlichkeit W_q dafür, daß ein willkürlich herausgegriffenes Atom in einem bestimmten Augenblicke q Quanten tragen soll, ist dann gleich dem Verhältnis der Zahl der gleich wahrscheinlichen Verteilungen der übrigen $P-q$ Quanten auf den übrigen $N-1$ Atomen

$$C_{N-1}(P-q) = \frac{(P+N-q-2)!}{(P-q)!\,(N-2)!} \tag{3}$$

zu der ganzen Zahl der Komplexionen $C_N(P)$. Also ist

$$W_q = \frac{C_{N-1}(P-q)}{C_N(P)} = \frac{(P+N-q-2)!\,P!}{(P+N-1)!\,(P-q)!}\,(N-1). \tag{4}$$

Wir suchen nun den Grenzfall dieser Funktion auf, wenn P und N ins Unendliche wachsen, während P/N einen endlichen Wert beibehält. Für große Werte von einer Zahl x hat man nun die Stirlingsche Annäherung

$$x! = x^x \cdot e^{-x} \cdot \sqrt{2\pi x}, \tag{5}$$

und also ist für große N und P

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{l} W_q = \dfrac{(P+N-q-2)^{P+N-q-2}}{(P+N-1)^{P+N-1}} \cdot \dfrac{P^P}{(P-q)^{P-q}} \\ \cdot \dfrac{e^{-(P+N-q-2)-P}}{e^{-(P+N-1)-(P-q)}} \cdot \sqrt{\dfrac{(P+N-q-2)P}{(P+N-1)(P-q)}}\,(N-1) \end{array} \right.$$

oder

$$(7)\quad \left\{ \begin{array}{l} W_q = \left(\dfrac{P+N-q-2}{P+N-1}\right)^{P+N-1} \cdot \left(\dfrac{P}{P-q}\right)^{P-q} \dfrac{P^q}{(P+N-q-2)^{q+1}} \\ \qquad \cdot e \cdot \sqrt{\dfrac{(P+N-q-2)P}{(P+N-1)(P-q)}} \cdot (N-1) \end{array} \right.$$

oder

$$(8)\quad \left\{ \begin{array}{l} W_q = \left(1 - \dfrac{q+1}{P+N-1}\right)^{P+N-1} \cdot \left(1 + \dfrac{q}{P-q}\right)^{P-q} \\ \cdot \left(\dfrac{P}{P+N-q-2}\right)^q \dfrac{N-1}{P+N-q-2} \cdot e \cdot \sqrt{\dfrac{(P+N-q-2)P}{(P+N-1)(P-q)}}. \end{array} \right.$$

Nun ist aber

$$(9)\quad \lim_{P+N=\infty} \left(1 - \frac{q+1}{P+N-1}\right)^{P+N-1} = e^{-(q+1)}$$

und

$$(10)\quad \lim_{P=\infty} \left(1 + \frac{q}{P-q}\right)^{P-q} = e^q$$

und in den übrigen Faktoren von (8) können beim Grenzübergange q, 1 und 2 neben P und N versäumt werden, so daß

$$(11)\quad W_q = e^{-(q+1)} \cdot e^q \cdot e \cdot \left(\frac{P}{P+N}\right)^q \cdot \frac{N}{P+N}$$

oder

$$(12)\quad W_q = \frac{1}{\frac{P}{N}+1} \left(\frac{\frac{P}{N}}{\frac{P}{N}+1}\right)^q.$$

Fig. 1 zeigt nun diese Verteilungsfunktionen für die Quantenzahlen $q = 0, 1, 2, 3, 4$ und 5 als Funktion von P/N, d. h. von der mittleren Quantenzahl der Atome, die bei höheren Temperaturen mit der absoluten Temperatur proportional ist. Die Kurven für $q > 0$ zeigen flache Maxima bei $P/N = q$.

Die Kurven für $q > 1$ tangieren die Abszissenachse in Origo. Bei einem bestimmten Wert von P/N bilden die Zahlen der Atome, die 0, 1, 2, 3 .... Quanten tragen, eine geometrische Reihe.

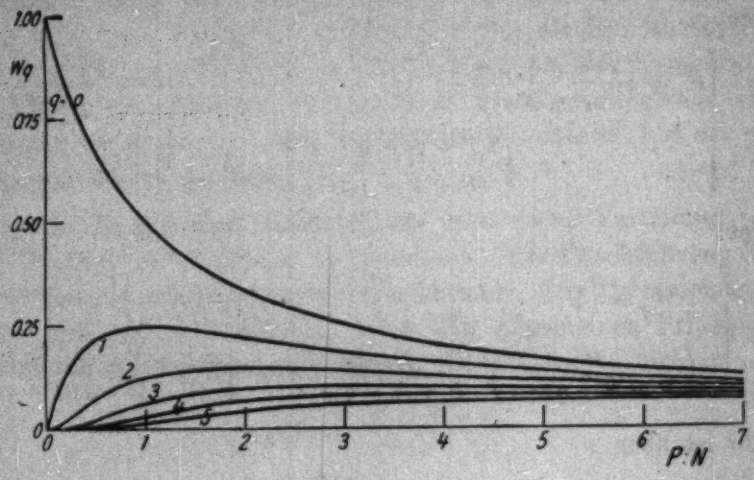


Fig. 1.

4. Da W_q der Bruchteil aller Atome ist, der in einem bestimmten Augenblicke q Quanten trägt, wird unserer Grundannahme gemäß

$$\sum_{q=0}^{q=n-1} W_q = 1 - \frac{1}{r} . \tag{13}$$

Die Glieder dieser Summe sind durch (12) bestimmt und bilden eine geometrische Reihe, deren Summation gibt

$$\left(\frac{\frac{P}{N}}{\frac{P}{N} + 1} \right)^n = \frac{1}{r} \tag{14}$$

oder

$$\log \left(1 + \frac{N}{P} \right) = \frac{\log r}{n} . \tag{15}$$

Für nicht zu kleine Werte von P/N, d. h. nicht zu tiefe Temperaturen, wird dann angenähert

$$\frac{N}{P} = \frac{\log r}{n} . \tag{16}$$

Andererseits ist bei höheren Temperaturen angenähert die gesamte Energie der N-Atome

$$P h \nu = 3 N k T, \tag{17}$$

wenn k die Gaskonstante durch Avogadrosche Zahl bezeichnet. Durch Elimination von P/N aus (16) und (17) erhalten wir die Temperatur der n-ten Umwandlung zu

$$T_n = \frac{h\nu}{k \cdot 3 \log r} \cdot n \tag{18}$$

oder wenn wir für $h\nu/k$ die charakteristische Temperatur Θ einführen,

$$T_n = \frac{\Theta}{3 \log r} \cdot n. \tag{19}$$

5. Vergleichen wir nun (18) oder (19) mit der empirischen Gleichung (1), sehen wir, daß die letztere erfüllt ist, und wir erhalten als Wert der Konstante

$$A = \frac{h\nu}{k \cdot 3 \log r} = \frac{\Theta}{3 \log r}. \tag{20}$$

r läßt sich somit aus A und Θ berechnen. Für eine genaue Berechnung von r müßte Θ aus Messungen von der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen erhalten sein, und an möglichst gleichem Material wie dem, für das A bestimmt worden ist. Leider liegen bei Eisen oder Wolfram noch keine Messungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen vor, und wir müssen uns deshalb mit ziemlich unsicheren Werten für ν, die von H. S. Allen[1]) gemäß der Lindemannschen Formel aus Schmelzpunkt und Atomvolumen berechnet worden sind, begnügen. Wir haben so:

für Eisen	$A = 97$	$\nu = 9{,}11 \cdot 10^{12}$	$\Theta = 444$	und	$r = 4{,}6$
für Wolfram	81	6,06	296		3,4

Die erhaltenen Werte von r, die vielleicht um eine halbe Einheit oder mehr unsicher sind, sind durchaus vernünftig. Die Umwandlungen treten ein, wenn etwa ein Viertel der Atome eine neue Quantenzahl erreicht haben.

6. Unsere Grundannahme vermag also den beobachteten Erscheinungen in ihren großen Zügen gerecht zu werden. Doch müssen wir auch auf verschiedene Punkte hinweisen, wo die Theorie noch beträchtlich vertieft werden muß.

---

1) H. S. Allen, Phil. Mag. 34. S. 478. 1917.

Erstens sind die Berechnungen nur für höhere Temperaturen durchgeführt worden. Doch interessiert uns das Temperaturgebiet unterhalb Zimmertemperatur noch wenig, da wir keine Methode kennen, um dort experimentell hineinzudringen.

Daß unsere Annahmen und Annäherungen jedenfalls zu grob sind, geht daraus hervor, daß wir theoretisch zu bestimmten Umwandlungstemperaturen gelangen, während experimentell immer ausgedehnte Umwandlungsgebiete beobachtet worden sind. Die Breite der Umwandlungsgebiete nimmt zwar in legierten Eisensorten zu; da sie aber auch in dem reinsten Eisen noch etwa 30° beträgt, ist es kaum wahrscheinlich, daß sie ganz auf die Rechnung der Fremdstoffe geschrieben werden kann.

Weiter ist es ein Mangel, daß wir noch keine bestimmte Vorstellungen über die Natur der Umwandlungen als Stütze unserer Grundannahme heranziehen können. Es ist ja nicht ohne weiteres verständlich, wie trotz der kontinuierlichen Zunahme der Quanten und ihre unregelmäßige Verteilung auf den Atomen ein bestimmter Bruchteil der Atome als Grenze auftreten kann, bei der, jedenfalls in nicht ganz reinen Metallen, schroffe Eigenschaftsänderungen auftreten. Vielleicht können wir doch eine gewisse Stütze für eine solche Annahme aus einem anderen Gebiete der Metallphysik erhalten. In Mischkristallegierungen, wo Röntgenuntersuchungen für eine unregelmäßige Verteilung der beiden Atomarten sprechen, treten dennoch bei gewissen Konzentrationen schroffe Eigenschaftsänderungen ein, wie dies besonders bei den Tammannschen Untersuchungen über die Einwirkungsgrenzen chemischer Agenzien sehr schön hervortritt. Diese kritischen Konzentrationsverhältnisse zwischen Atomen verschiedener Art stehen in gewisser Analogie zu unserer Annahme von kritischen Verhältnissen zwischen Atomen verschiedener Quantenzahl.

Lund, im März 1922.

(Eingegangen 24. März 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1922. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68.

1. *Über das Spektrum des Beryllium und eine bemerkenswerte Beziehung desselben zu dem des Aluminium;* von *L. C. Glaser.*

(Hierzu Tafel I.)

Das Beryllium gehört, wie schon H. Kayser[1]) in seinem Handbuch der Spektroskopie bemerkt, zu den linienärmsten, aber noch am wenigsten bekannten Spektren.

In einer Abhandlung[2]) über das Bandenspektrum des Beryllium habe ich bereits auf die Wichtigkeit der Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten im Spektrum des Beryllium und gleichzeitig auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich bei der Untersuchung des Spektrums ergeben. Diese Schwierigkeiten liegen in erster Linie in dem Umstande, daß bei der Linienarmut des Beryllium Untersuchungen von Berylliumsalzen im Kohlebogen, der unzweifelhaft seiner Lichtstärke halber zu bevorzugen ist, kaum in Frage kommen, weil die Gefahr des Übersehens von etwaigen Linien sehr groß ist und weil Beryllium im Bogen an Luft sofort zu der äußerst störenden Berylloxydbildung Anlaß geben. Das Berylloxyd mit seinem außerordentlich hohen Schmelzpunkt läßt sich schwer zur Emission bringen und bringt den Lichtbogen sehr leicht zum Verlöschen. Versuche mit pulverförmigem Berylliummetall führten zwar zur Feststellung des sehr einfach gebauten Berylliumbandenspektrum. Da pulverförmiges Berylliummetall, das in drei Proben zur Verfügung stand, jedoch nie frei von Berylliumoxyd ist, treten ebenfalls die geschilderten Schwierigkeiten auf, die langandauernde Belichtungen sofort ausschließen.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. V. Leipzig, S. Hirzel, 1910. S. 160.

2) L. C. Glaser, Beiträge zur Kenntnis des Spektrums des Berylliums. Dr. Ing.-Diss. Breslau. Berlin 1916 .Verlag von F. C. Glaser.

Prof. Dr. A. Stock, der Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, stellte mir freundlicherweise eine Probe seines mittels Schmelzflußelektrolyse erhaltenen reinsten Berylliummetalls zur Verfügung, wofür ich mir gestatte, ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auf diese Weise war ich in die Lage gesetzt, den Lichtbogen und Funken zwischen Berylliummetallelektroden zu untersuchen.

Versuche zur Erzeugung des Linienspektrums.

Das Stocksche Berylliummetall, das schön blank war, und einen weißlichen kristallinischen Bruch, ähnlich wie Aluminium, aufwies, wurde passend zurechtgefeilt und in zwei Elektrodenhalter aus Messing gespannt, die in einer Vakuumbogenlampe untergebracht und horizontal zum Spalt des zur Aufnahme dienenden Spektrographen angeordnet waren, um die Lage der Emission der Linien nach der Lockyerschen Methode untersuchen zu können. Der zwischen den Berylliummetallelektroden auftretende Lichtbogen zeigte ein strahlend grünes Licht. In derselben Anordnung konnte das Flaschenfunkenspektrum beobachtet werden. Beide Arten der Untersuchung wurden bei mäßigem Vakuum, wie es sich durch eine Ölluftpumpe herstellen ließ, vorgenommen. Da das Metall, von dem nur eine kleine Menge zur Verfügung stand, auch beim Übergang des Bogens wie auch des Funkens — beim letzteren langsamer — stark anwärmte und wohl auch nicht ganz oxydfrei zu sein schien, so riß der Bogen nach kurzer Zeit ab. Die Beobachtungszeit betrug somit beim Bogen etwa 1—2 Min., beim Funken etwas länger. Für den Fortgang der Untersuchung wurde, da das Auseinandernehmen der für eine andere Untersuchung bestimmten Vakuumbogenlampe zu lange dauerte und diese ohnehin im Verlauf der Arbeit etwas beschädigt wurde, beschlossen, die Untersuchung an Luft fortzusetzen. Sobald der Bogen bzw. Funken zum Erlöschen kam, wurden die Metallelektroden aus ihrem Halter genommen und auf einer Feile sowie mit Schmirgelpapier blank gerieben. Zur photographischen Untersuchung des Spektrums wurde vorläufig ausschließlich der elektrische Lichtbogen an Luft und im Vakuum verwendet.

Die zur Untersuchung verwendeten Spektralapparate.

Zur Beobachtung am Okular diente ein Wellenlängenspektroskop von C. Zeiss-Jena, sowie ein großes Gradsichtspektroskop von Fr. Schmidt und Haensch, Berlin. Das letztere diente auch zu Übersichtsmessungen. Die kurze Dauer des Lichtbogens zwischen Berylliummetallelektroden ließ zur Photographie des Spektrums nur lichtstarke Instrumente zur Anwendung kommen. Es wurden daher zwei sehr lichtstarke Gitterspektrographen, einer für das sichtbare Gebiet und der andere für das Violett und das Ultraviolett zusammengestellt.

a) Gitterspektrograph für das sichtbare Spektrum.

Als Spalt diente ein vorzüglicher symmetrischer Doppelspalt von C. A. Steinheil Söhne, München, als Kollimatorobjektiv ein Fernrohrobjektiv von Carl Zeiss-Jena, Serie C[1]) (zweiteiliges Fernrohrobjektiv vom Öffnungsverhältnis 1 : 6) bei 80 mm Öffnung und 50 cm Brennweite. Das Gitter war das von J. Stark[2]) zu seinen bekannten Arbeiten über die Feinverlegung der Wasserstofflinien im elektrischen Felde benutzte Plangitter von 68 × 99 mm geteilter Fläche und einer Strichzahl von rund 590 mm (15000 Zoll engl.). Durch die freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Dr. J. Stark wurde das Gitter, das sich im Besitz des physikalischen Instituts der Universität Greifswald befindet, von Herrn Prof. Dr. F. Krüger freundlichst zur Verfügung gestellt. Beiden Herren danke ich für ihr freundliches Entgegenkommen verbindlichst. Die erste Ordnung, die sich durch besondere Lichtstärke auszeichnet, wurde benutzt. Als Kameraobjektiv wurde ein auf meine Veranlassung von der Firma C. A. Steinheil Söhne, München, hergestelltes Fernrohrobjektiv von 1 : 4,5 Öffnungsverhältnis bei 80 mm freier Öffnung und 36 cm Brennweite benutzt. Diese Anordnung stellte einen sehr lichtstarken Spektrographen dar, der bereits mit Belichtungszeiten von einer Minute auch im Rot durchexponierte Spektren ergab.

---

1) C. Zeiss, Katalog für astronomische Optik. S. 103.

2) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. 29. Ann. d. Phys. 45. 1915. S. 195.

b) Gitterspektrograph für Violett und Ultraviolett.

Als Grundlage diente ein bereits an anderer Stelle[1]) kurz erwähnter, von dem Verfasser konstruierter Spektrograph, der sich durch eine besondere Erschütterungssicherheit auszeichnet. Als Spalt diente ein einfacher symmetrischer Spalt von C. A. Steinheil Söhne, München, als Kollimatorobjektiv ein Quarzflußspattriplet von C. Zeiss-Jena von 1 : 4,5 Öffnungsverhältnis und 18 cm Brennweite bei 45 mm freier Öffnung, das auf meine Veranlassung von der Firma C. Zeiss-Jena berechnet und gebaut wurde und das mir zu Versuchszwecken gütigst überlassen wurde, wofür ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Als Kameraobjektiv diente ein von der Firma B. Halle Nachf. auf meine Veranlassung hergestelltes Quarzflußspatobjektiv von rund 1 : 5 Öffnungsverhältnis und etwa 200 mm Brennweite bei 42 mm freier Öffnung, das besonders dadurch gekennzeichnet ist, daß seine Flußspatteillinsen mit konvexen Quarzlinsen zu einem Quarzflußspatachrometen von etwa 80 cm Brennweite vereinigt werden können. Die Herstellung dieses Objektivs stellte an die Ausdauer und Sorgfalt des Optikers hohe Anforderungen und so möchte ich an dieser Stelle besonders die Leistungen der Herren Ritter und Frank bei der Fertigstellung dieses Objektives erwähnen, das ganz vorzüglich ausgefallen ist und zusammen mit dem ebenso vorzüglichen Quarzflußspattriplet von C. Zeiss-Jena in der Tat einen ganz vorzüglichen und lichtstarken, punktförmig abbildenden Gitterspektrograph darstellt. Das Gitter wurde gleichfalls in der ersten Ordnung benutzt und war ein Hohlgitter von 42 × 50 geteilter Fläche bei einer Strichzahl von 786 mm (20000 Linien/Zoll engl.) und einer Brennweite von 1780 mm.

Die lineare Dispersion des Gitterspektrographen für das sichtbare Gebiet $\lambda\lambda$ 6500—4900 betrug je nach der gewählten Einstellung des Plangitters 45,8—46,8 A.-E. je Millimeter. Die lineare Dispersion des Gitterspektrographen für das violette und ultraviolette Gebiet ($\lambda\lambda$ 4900—3000 in I. Ordnung,

1) L. C. Glaser, Die metallurgischen Vorgänge beim sauren und basischen Windfrischverfahren auf Grund spektralanalytischer Beobachtungen. Stahl und Eisen, Jahrg. 1920, Bd. 40, S. 78 ff, 111 ff, 188 ff, No. 3, 4 u. 6.

sowie $\lambda\lambda$ 3000—2000 in II. Ordnung) betrug rund 51 bzw. 25,5 Å.-E. je Millimeter. Obwohl die optische Auflösung beider Instrumente sehr groß war, konnte dieselbe wegen der geringen photographischen Auflösung der Spektrographen, die durch die geringe Brennweite der Kameraobjektive begründet war, nicht ausgenutzt werden. Die Meßgenauigkeit wechselt daher mit dem Linienscharakter und ist etwa auf $\pm$ 0,5 bis 0,7 Å.-E. zu veranschlagen.

Ferner wurden Aufnahmen zum Vergleich, zur Überprüfung und zur Messung herangezogen, die in den Jahren 1910 und 1911 in London im Laboratorium von A. Fowler, in den Jahren 1913 und 1914 im astrophysikalischen Observatorium in Potsdam und 1914 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie erhalten waren.

Ergebnisse der Messungen am Linienspektrum.

Die Messungen des Linienspektrums ergaben eine Bestätigung der früheren Messungen, insonderheit von H. A. Rowland und Tatrall mit den schon bereits früher gegebenen Einschränkungen. Zufolge der in der Einleitung geschilderten Gründe ist es außerordentlich schwierig, festzustellen, ob Berylliumlinien vorliegen. Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Metalls wurde daher dazu benutzt, um das Spektrum zwischen Metallelektroden aufzunehmen und auf Grund dieser Ergebnisse mit den früheren Ergebnissen und dem früheren ausgedehnten Plattenmaterial zu vergleichen, das zumeist mit stärkster Dispersion und Auflösung gewonnen wurde. Die im Gebiet von $\lambda\lambda$ 5500—4900 Å.-E. aufgenommenen Spektren ließen, soweit die vorliegende Materialmenge das gestattete, feststellen, daß außer dem schon früher beobachteten Bandenspektrum[1]) außer der Verunreinigung des Metalls durch Alkalien und Erdalkalimetallen keine Berylliumlinien sich mit Sicherheit feststellen ließen. Bei der angewandten Erregung kann es sich jedoch nur um lichtschwache Linien handeln, die vielleicht bei längeren Expositionszeiten zu erhalten sind. Von den schon früher von G. Ciamician beobachteten grünen Linien ließ sich eine schwache Andeutung feststellen. Die

1) L. C. Glaser, a. a. O.

Belichtungszeiten ließen jedoch eine Entscheidung nicht zu. Im Gegensatz zu früheren Beobachtern sind im Gebiet von λλ 4900 bis 3000 eine Anzahl von Linien beobachtet worden, die mit größter Wahrscheinlichkeit dem Beryllium zuzuordnen sind. Hier gilt jedoch im Hinblick auf die angewandte Dispersion Vorsicht, bis dieselben unter günstigeren Verhältnissen — leider wurde das zur Verfügung stehende Material zu der vorliegenden Untersuchung bereits aufgebraucht — und mit größeren Gitterspektrographen endgültig festgestellt sind.

Zahlentafel der beobachteten Linien.

	Intensität.		Bemerkungen.
4607	4	? Be	vielleicht auch Strontium 4607
4600	2	? Be	
4572	6		
4486,7	2	? Be	
4277,8	3	? Be	
4263,6	4	? Be	
4216,0	5		
4079,0	5		
3994,0	4		
3936,0	5		
3909,3	3—4		
3891,0	4—5		

Die vorstehenden Linien wurden mit den oben erwähnten Spektrographen gemessen. Sie sind bis auf Linie 4572 neu. Über ihre Einteilung in Serien kann erst entschieden werden, wenn wir über das Verhalten der schon bekannten Linien und der neu beobachteten genaue Beobachtungen ihrer Feinstruktur, genaue Wellenlängenangaben im feldfreien Zustande, sowie Messungen ihrer Aufspaltung im magnetischen und elektrischen Felde (Zeeman- und Starkeffekt), und ihres Starkdopplereffektes vorliegen. Bei der Wichtigkeit der Kenntnis dieser Verhältnisse für die Atomphysik wird in einer weiteren Arbeit über diese physikalische Serieneinreihung berichtet werden.

Die Linie 4572 wurde auf Platten, die mit dem für eine andere Arbeit[1]) hergerichteten Konkavgitterspektrographen des

1) K. Schwarzschild, Über die Verschiebungen der Bande bei 3888 Å im Sonnenspektrum. Sitzungsber. Berl. Akad. Bd. 47. 1914. S. 1202.

astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam in zweiter Ordnung aufgenommen waren, bei einer Dispersion von 2,5 Å.-E. je Millimeter, gemessen.

Es ergab sich:

$$4572{,}73 \pm 0{,}0098 \text{ Å.-E.},$$

bezogen auf die internationalen Eisennormalen. Da die Linie verhältnismäßig stark und breit ist, ist die Meßgenauigkeit auch nicht besonders hoch.

Über die Beziehung des Bandenspektrums des Berylliums zu dem des Aluminium.

Das Bandenspektrum des Beryllium zeigt nach einer früheren Arbeit[1]), sowie nach Beobachtungen, die im Verlauf dieser Arbeit gemacht wurden, eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Bandenspektrum des Aluminium. Beide Spektren erscheinen, wie sich besonders unter den hier gewählten Versuchsbedingungen wiederum bestätigen ließ, unter den gleichen Bedingungen. Es ist in beiden Fällen schwierig, mit Sicherheit festzustellen, ob sie als „Metall"- oder „Verbindungsspektren" aufzufassen sind, wie der bisherige Brauch der Spektroskopiker unterschied. Man kann sie besser als „Valenz"-Spektren bezeichnen, wie ich das anknüpfend an Vorstellungen von J. Stark, wonach bei der Emission der Bandenspektren bestimmte Elektronen, sogenannte „Valenzelektronen" bei der Emission beteiligt sind, schon früher an anderer Stelle getan habe.[2]) Ich möchte der Ansicht hinneigen, daß der Sauerstoff der Luft in irgendeiner Weise an ihrer Erregung beteiligt ist. Die Möglichkeit einer Wasserstoffverbindung läge auch im Bereich des Möglichen. Bei der Herstellung von Aluminium- wie Berylliummetall wird es immer schwierig sein, so kleine Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff auszuschließen, daß sie nicht schließlich spektralanalytisch wirksam sein könnten. Aus dem Umstande, daß die Banden des Beryllium wie die des Aluminium beim Biegen im Vakuum viel schwächer werden, ist mit einiger Sicherheit zu

1) L. C. Glaser, a. a. O.

2) L. C. Glaser, Stahl und Eisen 1920 Bd. 40 und in einem Vortrage in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin. S. Verh. d. deutsch. Phys. Ges.

schließen, daß der Sauerstoff daran beteiligt ist. Für die Betrachtungen und Beobachtungen, die sich hier anschließen, ist es auch bis zu einem gewissen Grade gleichgültig, welcher Sitz für die Emission der Bandenspektren von Aluminium und Beryllium anzunehmen ist. Es ist nur wichtig, anzunehmen, daß in beiden Fällen gleiche Bedingungen für die Erregung der Bandenspektren vorliegen, wozu auch die Ergebnisse dieses Abschnittes den Beweis liefern. Die Emission des Bandenspektrums des Beryllium ist wie die des Aluminiums auf den Saum des Lichtbogens beschränkt, d. h. auf die äußere Hohlflamme, wie sie zuerst P. Lenard[1]) beobachtet hat. Sehr deutlich ließ sich das wieder gelegentlich dieser Untersuchung feststellen und bestätigen. Man kann daher auch die von H. Kayser und seinen Schülern gegen die Lenardsche Beobachtungsweise vorgebrachten Gründe damit widerlegen, daß, sobald nur punktförmig abbildende Spektralapparate — auch Konkavgitterspektrographen lassen sich mühelos für punktförmige Abbildung einrichten — zur Verfügung stehen, es auch auf photographischem Wege möglich ist, die räumliche Verteilung der Emission in einem Lichtbogen zu untersuchen.

A. Bandenspektrum des Berylliums.

I. Grüngelbe Berylliumbande A.

	I.-Å im internationalen System	Å.-E. nach Rowland	I.-Å. bezogen auf den luftleeren Raum	$1/\lambda$ bezogen auf den luftleeren Raum
1.	5445,9	5446,1	5447,4	18357,4
2.	5462,7	5462,9	5464,2	18301,0
3.	5477,0	5477,2	5478,5	18253,2
4.	5488,1	5488,3	5489,6	18216,3

II. Grüne Berylliumbande B.

1.	5054,10	5054,28	5055,47	19780,55
2.	5075,21	5075,39	5776,60	19698,23
3.	5094,64	5094,82	5096,03	19623,12
4.	5111,97	5112,15	5113,37	19556,58
5.	5127,25	5127,43	5128,65	19498,30
6.	5140,53	5140,71	5141,94	19447,90
7.	5151,45	5151,63	5152,86	19406,70

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. S. 636—650. 1903; 17. S. 197 bis 247. 1908.

III. Blaue Berylliumbande B.

	I.-Å.	Å.-E.	I.-Å.$_{vac}$	$1/\lambda_{vac}$
1	4708,67	4708,85	4709,96	21231,64
2.	4732,66	4732,84	4733,95	21124,00
3.	4754,46	4754,64	4755,76	21027,13
4.	4775,37	4775,55	4776,68	20935,33
5.	4795,24	4795,62	4796,56	20848,27
6.	4813,04	4813,22	4814,36	20771,20
7.	4827,35	4827,53	4828,67	20709,64

IV. Violette Berylliumbande D.

1.	4427,34	4427,52	4428,56	22580,70
2.	4451,79	4451,96	4453,02	22456,70
3.	4474,79	4474,96	4476,02	22341,80
4.	4496,47	4496,64	4497,71	22233,53
5.	4515,25	4515,42	4516,49	22141,10
6.	4530,66	4530,83	4531,90	22065,80

Die obigen Werte wurden einer früheren Arbeit des Verfassers entnommen und im Verlauf der vorliegenden bestätigt. Über die Bezeichnungen der Banden, Messungseinzelheiten usf. muß auf die schon verschiedene Male erwähnte Arbeit verwiesen werden. Dies gilt auch für die grüngelbe Berylliumbande A, die allerdings nur schwach auf den Aufnahmen mit dem Plangitterspektrograph infolge der kurzen Belichtungszeit hervortrat. Die Feinstruktur der blauen Berylliumbande C wurde bereits schon früher aufgefunden und genau beschrieben. Die kurzbrennweitigen in dieser Arbeit verwendeten Spektrographen hatten ein so geringes photographisches Auflösungsvermögen, daß eine Beobachtung der Feinstruktur der Banden unmöglich war. Um so klarer traten die Bandenköpfe hervor.

B. Das Bandenspektrum des Aluminiums.

Um genaue Vergleichswerte zu finden, wurden Aufnahmen des Aluminiumbandenspektrums mit dem Hartmannschen Mikrophotometer, Bauart R. Toepfer, ausgemessen. Die Aufnahmen waren mit Instrumenten von gleichem photographischen und optischen Auflösungsvermögen aufgenommen und daher vergleichsfähig. Es ist dies ein wichtiger, bei Bandenspektren zu beachtender Umstand, auf den nachher besonders zurückzukommen sein wird.

I. Grüne Aluminiumbande B.

	λ I.-Å.	λ Å.-E.	λ_{vac}	$1/\lambda_{vac}$
1.	5079,3	5079,48	5080,69	19682,36
2.	5102,1	5102,28	5103,50	19594,40
3.	5123,4	5123,58	5124,80	19512,96
4.	5143,1	5143,28	5144,51	19438,20
5.	5160,9	5161,08	5162,31	19371,17

II. Blaugrüne Aluminiumbande C.

1.	4842,31	4842,49	4843,64	20645,62
2.	4866,36	4866,54	4867,69	20543,62

III. Blaue Aluminiumbande D.

1.	4648,22	4648,40	4649,51	21507,64
2.	4672,01	4672,19	4673,30	21398,15
3.	4694,59	4694,77	4695,88	21295,26
4.	4716,5	4716,68	4717,79	21196,36
5.	4735,9	4736,0$_8$	4737,20	21109,51
6.	4753,9	4754,0$_8$	4755,20	21029,61

Wie ein Blick auf die Abbildung zeigt, sind die Kanten bei beiden Spektren in regelmäßiger Folge aneinander gereiht. Zahlenmäßig kommt dies in folgenden Zusammenstellungen zum Ausdruck. Gruppe A des Beryllium lasse ich dabei weg.

Zahlentafel der ersten Differenzen der Wellenlängen und Wellenzahlen.

I. Beryllium.

Gruppe D.		Gruppe C.		Gruppe B.	
λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$
24,45	124,00	24,02	107,64	21,11	82,32
23,00	114,90	21,84	96,87	19,43	75,11
21,68	108,27	20,91	91,80	17,83	66,54
18,78	92,43	19,87	87,06	15,28	58,28
15,41	75,30	17,80	77,07	12,28	50,40
		14,31	61,56	10,92	41,20

II. Aluminium.

23,79	109,49	24,05	102,00	22,08	87,96
22,58	102,89	—	—	21,3	81,44
21,9	98,9	—	—	19,7	74,76
19,4	96,9	—	—	17,8	67,03
18,0	79,9	—	—	—	—

Die Zusammenstellung der vorstehenden Zahlentafel zeigt für die entsprechenden Werte von λ bzw. $1/\lambda$ der entsprechenden Gruppe für Beryllium und Aluminium sehr bemerkenswerte ähnliche, teils übereinstimmende Zahlen. Die Werte zeigen ferner, daß die Deslandresschen Gesetze nur in erster Annäherung gelten. Ich habe deshalb auch auf eine Widergabe einer zahlenmäßigen Berechnung der Deslandresschen Formel verzichtet, da nur eine mehrgliedrige Formel die Kanten in den Fehlergrenzen der Messung darstellen kann. Einen physikalischen Grund hierfür werde ich später mitteilen. Nach Deslandres kann man nun auch die Köpfe der einzelnen Bandengruppen zu Reihen zusammenfassen, aber eine genaue Kenntnis zusammenhängender Reihen zeigt wieder, daß dies nun eine erste grobe Annäherung an die Wirklichkeit ist, da die zweiten Differenzen nicht konstant sind.

Zahlentafel der ersten Differenzen der Wellenlängen und Wellenzahlen der zugehörigen Bandenkanten der einzelnen Bandengruppen.

I. Beryllium.

Seriengruppe 1.

λ_{vac}	5055,47	4709,96	4428,56
	345,51	281,40	
$1/\lambda_{vac}$	19780,55	21231,64	22580,70
	1451,09	1348,06	

Seriengruppe 2.

λ_{vac}	5076,60	4733,95	4453,02
	342,65	280,93	
$1/\lambda_{vac}$	19698,23	21124,00	22456,70
	1425,77	1332,70	

Seriengruppe 3.

λ_{vac}	5096,03	4755,76	4476,02
	340,27	279,74	
$1/\lambda_{vac}$	19623,12	21027,13	22341,80
	1403,02	1314,67	

Seriengruppe 4.

λ_{vac}	5113,37	4776,68	4497,71
	336,69	278,97	
$1/\lambda_{vac}$	19556,58	20935,33	22233,53
	1378,75	1298,20	

Seriengruppe 5.

λ_{vac}	5128,65	4796,56	4516,49
	332,09	280,07	
$1/\lambda_{vac}$	19498,30	20848,27	22141,10
	1359,97	1292,83	

Seriengruppe 6.

λ_{vac}	5141,94	4814,36	4531,90
	327,58	282,46	
$1/\lambda_{vac}$	19447,90	20771,20	22065,80
	1324,3	1294,60	

II. Aluminium.

Seriengruppe 1.

λ_{vac}	5080,69	4843,64	4649,51
	237,05	194,13	
$1/\lambda_{vac}$	19682,36	20645,62	21507,64
	963,26	862,02	

Seriengruppe 2.

λ_{vac}	5103,50	4867,69	4673,30
	235,81	194,39	
$1/\lambda_{vac}$	19594,40	20543,62	21398,15
	949,22	854,53	

Seriengruppe 3.

λ_{vac}	5124,80	4888,23	4695,88
	236,8	192,4	
$1/\lambda_{vac}$	19512,96	20451,8	21295,26
	938,8	843,5	

Der Umstand, daß die hier in beiden Metallen, Beryllium wie Aluminium auftretenden, auf den ersten Augenschein so regelmäßig aufgebauten Bandenkanten, mit steigender Gliedzahl oder, physikalisch gesprochen, mit wachsendem Abstand vom ersten noch scharfen Bandenkopf immer größere Abweichung von dem einfachen Deslandresschen Gesetz zeigen, ist durch die Feinstruktur der Gebilde begründet, die uns bei mangelhafter Auflösung als Häufungsstellen erscheinen, während in Wahrheit bei hinreichender Auflösung, kurzen Belichtungszeiten die Köpfe oder die Häufungsstelle verschwindet und sich aus einer gesetzmäßig gelagerten Liniengruppe ergibt, wie dies ja auch häufig an Linienserienspektren beobachtet ist. Dies erklärt einerseits den Gang in den ersten Differenzen in beiden, oben vorgenommenen Anordnungen der

Bandenköpfe sowohl des Berylliums wie des Aluminiums. Aus diesem Grunde ist bei Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren besonders auf diesen Umstand zu achten und die Beobachtung der Spektren bei den Verschiedenheiten, Auflösungen und Dispersionen geboten. Für die theoretische Behandlung des bisher vorliegenden Materials gilt daher die gleiche Vorsicht. Im allgemeinen treten gerade im Gegensatz zu den Liniengesetzmäßigkeiten bei geringer Dispersion und kleinerem Auflösungsvermögen die leitenden Gesetzmäßigkeiten klarer ins Auge und verschwinden bei stärkerer Auflösung mehr und mehr. Da die Gesetzmäßigkeit der Bandenspektren selbst bei Elementen mit hohem Atomgewicht und hohen Wertigkeitsstufen zum Ausdruck kommt, bei denen bei unseren vorläufigen Kenntnissen eine Entwirrung der Linienspektren keine Möglichkeit irgendwelchen Erfolges bietet, ist es von besonderer Wichtigkeit, die Zusammenhänge, die sich hier für die Beurteilung des Atombaues aufzusuchen, zu erforschen. Leider ist dies nur durch Anwendung größter Mittel erreichbar. Bei den bisher vorliegenden Beugungsgittern scheint schon die Grenze des Auflösungsvermögens nicht mehr zu genügen. Da der Verfasser sich schon seit Jahren mit Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigt, wurde die Unmöglichkeit, namentlich bei schwereren Elementen wie Wo, Mo usf. weiterzudringen, dies zum äußeren Anlaß, sich mit den Möglichkeiten zu beschäftigen, wie die Apparatur leistungsfähiger zu gestalten ist. Dies führte einerseits zu Arbeiten über Verbesserung der optischen Beugungsgitter[1]), sowie zu der in Gemeinschaft mit E. Gehrcke ausgearbeiteten Methode[2]) des Kreuzens von Interferenzapparaten auch mit Konkavgittern, was bei Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln sich sehr gut durchführen läßt. Bei Anwendung von Interferenzpunkten läßt sich nämlich außer dem optischen Auflösungsvermögen auch das photographische Auflösungsvermögen erheblich steigern. Doch ist die Methode wegen der Erhöhung der Belichtungszeit bei kurzlebigen Lichtquellen sehr beschränkt. Die Verbesserung der Gitter bleibt daher der aussichtsreichste Weg. Die Gesetzmäßig-

1) L. C. Glaser, Prüfung, Leistung und Eigenschaften optischer Beugungsgitter, Vortrag am 13. II. 1920 in Berlin vor der Gesell. f. techn. Physik.

2) E. Gehrcke u. L. C. Glaser, Ann. d. Phys. 65. S. 605. 1921.

keit, die die Feinstruktur der Bandenköpfe zeigt, ist auch der der Gründe, wie schon mehrfach angegeben, warum die Deslandresschen Gesetze nur als erste Annäherung gelten können.

Es ist daher zweckmäßig, die Gesetzmäßigkeit der Bandenspektren in anderer Form anzuschreiben, die zugleich physikalisch durch den Intensitätsverlauf und andere Gründe bedingt ist. In diesen Bandenspektren zeichnet sich eine Gruppe durch besonders große Intensität vor der anderen aus. Diese Gruppen sind durchaus nicht in irgendeiner Weise durch die Deslandresschen Gesetze gekennzeichnet. In diesem Falle ist es beim Beryllium die Bandengruppe C bei $\lambda\lambda$ 4708 und beim Aluminium die Bandengruppe C bei $\lambda\lambda$ 4842, um die sich die übrigen gruppieren, die durch gleiches physikalisches Verhalten ausgezeichnet sind, gleiches Auftreten (d. h. stärkstes Auftreten bei voller Entwicklung der übrigen und längstes Verweilen bei unvollständiger Entwicklung). Sie sind daher „Restbanden" wie die Restlinien im Sinne von Hartley und A. de Gramont. Bei voller Entwicklung und starkem Auftreten zeigen die ersten Bandenköpfe, wenn auch selten, so doch gelegentlich Selbstumkehr. Bei Al $\lambda\lambda$ 4842 ist das häufiger zu beobachten. Diese Eigenschaft der Umkehr ist ja bei den Linienspektren von J. C. Mc Lennan mit Erfolg zur Einreihung in Serien benutzt worden. Jedenfalls sind diese Bandengruppen so physikalisch besonders gekennzeichnet.

Daß dies weiterhin richtig ist, geht auch aus den Zahlenwerten der Gesetzmäßigkeiten hervor.

Nach der Zahlentafel auf S. 80, 81 u. 82 kann man schreiben:

I. Beryllium.

1. Seriengruppe.

$$21231{,}64 + 1348{,}06 = 22580{,}70$$
$$21221{,}64 = 21231{,}64$$
$$1348{,}06 - 103{,}06 - 21231{,}64 = 19780{,}55$$

2. Seriengruppe.

$$107{,}64 - 21231{,}64 + 1332{,}70 = 22456{,}70$$
$$107{,}64 - 21231{,}64 = 21124{,}00$$
$$1332{,}70 - 107{,}64 - 21231{,}64 = 19698{,}28$$

3. Seriengruppe.

$$-96{,}89 - 107{,}64 - 21231{,}64 + 1314{,}67 = 22341{,}80$$
$$96{,}89 - 107{,}64 - 21231{,}64 = 21027{,}13$$
$$96{,}89 - 107{,}64 - 21231{,}64 - 1314{,}67 - 89{,}34 = 19623{,}12$$

Man kann also nach folgendem Schema kombinieren:

1. Seriengruppe.

$$A + c$$
$$A$$
$$c - b - A$$

2. Seriengruppe.

$$b - A + c$$
$$b - A$$
$$c - 2b - A$$

3. Seriengruppe.

$$2b - A + c$$
$$2b - A$$
$$c - 3b - A$$

II. Aluminium.

1. Seriengruppe.

$$20645{,}62 + 862{,}02 = 21507{,}64$$
$$20645{,}62 = 20645{,}62$$
$$862{,}02 - 101{,}24 - 20645{,}62 = 19682{,}36$$

2. Seriengruppe.

$$102 - 20645{,}62 + 854{,}53 = 21398{,}15$$
$$102 - 20645{,}62 = 20548{,}62$$
$$854{,}53 - 94{,}69 - 102 - 20645{,}62 = 19594{,}40$$

3. Seriengruppe.

$$91{,}83 - 102 - 20645{,}62 + 843{,}47 = 21295{,}26$$
$$91{,}83 - 102 - 20645{,}62 = 20451{,}79$$
$$91{,}83 - 102 - 20645{,}62 - 843{,}47 - 95{,}36 = 19512{,}96$$

Man kann in dieser Anordnung die Werte für die Aluminiumbandenköpfe in gleicher Weise wie die für Beryllium kombinieren. Auffallend ist, daß die Differenzen der Werte für c für Be und Al nahezu konstante Werte geben:

1. Seriengruppe { 1348,46 Be / 862,02 Al — 486,44 Be – Al

2. Seriengruppe { 1332,70 Be / 854,53 Al — 478,17 Be – Al

3. Seriengruppe { 1314.67 Be / 843,47 Al — 471,20 Be – Al

Die Werte für b liegen etwa in der Nähe von 100 und können für die erste Annäherung als konstant angesehen werden. Die Werte für A haben die Differenz von

$$\begin{array}{r} 21231{,}64 \text{ Be} \\ 20645{,}62 \text{ Al} \\ \hline 586{,}02 \end{array}$$

entsprechend etwa $b + (c_{Be} - c_{Al})$.

Die beigegebenen Abbildungen, die Vergrößerungen nach Originalaufnahmen sind, zeigen diese hier zahlenmäßig nachgewiesenen Beziehungen auch so in hervorragend deutlicher Weise. Die entsprechenden Bandengruppen von Al und Be sind um einen bestimmten Wellenlängenbetrag gegeneinander verschoben. Die Kanten liegen dann nahezu an übereinstimmender Stelle.

Was ist nun aus dieser Beziehung zu schließen?

Da man aus der geringen Empfindlichkeit der Bandenspektren gegen Einwirkung von Druck, magnetischen und elektrischen Feldern wohl schließen kann, daß der Atomkern bereits einen großen Einfluß auf die Ausbildung der Spektren hat, kann man aus der oben dargelegten Beziehung schließen, daß Be und Al in der bei der Emission ihrer Bandenspektren mitspielenden Atomstruktur einen gleichen Atombau zeigen, wie dies ja auch durch die chemische Ähnlichkeit im Verhalten von Be und Al zu erwarten ist. Man wird nach J. Stark den Valenzelektronen den Einfluß zuschreiben, das atomare Feld der Kerne oder der Dynamiden P. Lenards[1]) zu verlagern. Die Art der Verlagerung, die in diesem Falle im optischen Spektrum zum Ausdruck kommt, wird eine ähnliche sein, wenn der Aufbau der Kerne oder Dynamiden ein ähnlicher ist und sich nur, wie im Falle von Be und Al der Größenordnung nach unterscheiden. Daß das Gesetz, das hier zugrunde liegt, ein allgemeines zu sein scheint, geht daraus hervor, daß sich auch anderen Stellen des periodischen Systems ähnliche Beziehungen nachweisen lassen, worüber demnächst zu berichten sein wird.

Würzburg, Physik. Inst. der Universität, April 1922.

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 735. 1903. Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918. S. 106.

(Eingegangen 5. Mai 1921.)

2. *Der Widerstand gegen die Bewegung einer starren Kugel in einer zähen Flüssigkeit, die zwischen zwei parallelen ebenen Wänden eingeschlossen ist;* *von Hilding Faxén.*

Bericht.

Nach einigen geschichtlichen Vorbemerkungen werden einige Ergebnisse, welche Widerstandsberechnungen in hohem Grade erleichtern, aus den von Oberbeck und anderen gefundenen Entwicklungen nach Kugelfunktionen abgeleitet. Dann kommt eine Methode, die Bedingung, daß die Flüssigkeit an den ebenen Wänden nicht gleiten darf, mittels Doppelintegralen zu befriedigen. Die Widerstandsformel wird numerisch ausgerechnet und mit Messungen von Westgren verglichen.

Kapitel I. Bemerkungen über Widerstandsberechnungen.

§ 1. Zweck der Abhandlung.

Auf den folgenden Seiten soll der Widerstand berechnet werden, den eine kleine starre Kugel erfährt, wenn sie sich in einer reibenden Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Wänden bewegt. Nur die langsame, konstante, geradlinige Bewegung parallel den Wänden soll untersucht werden. Der sich ergebende Einfluß der Gefäßwände auf den Widerstand wird dann auch für nicht völlig geradlinige und nicht streng konstante Bewegungen annähernd derselbe sein, vorausgesetzt, daß man nur die den Wänden parallelen Komponenten berücksichtigt. Wenn eine Kugel sich senkrecht zu den Wänden bewegt, so ist der Einfluß der Wände auf den Widerstand ein anderer und erfordert eine besondere Untersuchung, welche ich nicht ausgeführt habe. Von vornherein ist jedoch klar, daß die im folgenden angewandten Methoden dem Verfahren von Lorentz-Ladenburg[1]) vorzuziehen sind.

1) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. 23, S. 453. 1907.

Meine Berechnung einer in der Kolloid-Physik erforderlichen Widerstandsformel der Öffentlichkeit vorzulegen, ist der Zweck dieser Abhandlung. Bei einer experimentellen Untersuchung der Brownschen Bewegung z. B. beobachtete man die Bewegung kleiner Körner zwischen zwei vertikalen Wänden und wollte nun die Korngröße aus der Fallgeschwindigkeit der Körner berechnen.[1]) Die bisher unbekannte Einwirkung der Wände machte jedoch die genaue numerische Berechnung der Resultate unmöglich. Die rechnerische Vollendung dieser und ähnlicher Arbeiten zu ermöglichen, ist mein Ziel mit dem Folgenden. Ferner hege ich die Hoffnung, daß die Widerstandsformeln dieser Abhandlung bei Auswertung der Ergebnisse von Versuchen über Kataphorese sich nützlich zeigen werden.

Herrn O. Emersleben, der parallel mit mir die numerischen Rechnungen ausgeführt hat, möchte ich an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

§ 2. Frühere Untersuchungen.

Soviel ich sehe, ist eine theoretische Berechnung der Einwirkung, die zwei parallele Wände auf den Widerstand gegen eine Bewegung parallel zu ihnen ausüben, bis jetzt nicht ausgeführt worden. Ein von Lorentz angegebenes und von Ladenburg angewandtes Verfahren (vgl. § 1) führt nicht zu hinreichend genauen Ergebnissen.[2])

Über die Größe des gesuchten Effekts hat v. Weißenhoff eine sehr genau zutreffende Vermutung ausgesprochen.[3]) Die einzige frühere Abhandlung, in der die betreffende Frage wirklich behandelt wird, ist eine experimentelle Untersuchung von Westgren, der auch eine empirische Formel aufgestellt hat.[4]) Westgren hat dabei die mit den Versuchen am besten übereinstimmende Formel, die nur eine Konstante enthält, herausgegriffen. Die im folgenden berechnete theoretische Formel enthält drei neue Konstanten und stimmt der Form nach nicht mit der Westgrenschen Formel überein. Mit seinen Versuchen jedoch stimmt die theoretische Formel

1) I. Nordlund, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, S. 56. 1914.
2) Vgl. J. v. Weißenhoff, Ann. d. Phys. 62, S. 23. 1920.
3) J. v. Weißenhoff, a. a. O., S. 27.
4) A. Westgren, Ann. d. Phys. 52, S. 308. 1917.

sehr gut. Westgren hat die richtige (theoretische) Formel nicht finden können, weil er dann nicht nur die drei erwähnten Konstanten, sondern auch noch zwei, die Null sind, hätte ermitteln müssen. Seine Versuche sind aber bei weitem nicht so genau, daß dies möglich ist.

Unter der Voraussetzung, daß der Halbmesser und die Geschwindigkeit der Kugel klein sind, habe ich die allgemeinen Ansätze zur Lösung des fraglichen Problems in meiner Dissertation mitgeteilt.[1]) Um eine Vereinfachung dieser Ansätze zu ermöglichen, habe ich diesmal noch die Annahme hinzugefügt, daß der Abstand zwischen den Wänden nicht allzu groß ist. So konnte ich in dem allgemeinen Ansatze den Grenzübergang $\sigma \to 0$ (σ ist ein später zu erklärender Parameter) vollziehen. So entstanden die Gleichungen (29)—(32), für die eine einfachere Begründung in §§ 9, 10 mitgeteilt werden wird. Diese Abhandlung ist nämlich so geschrieben, daß man zum Verständnis der folgenden Rechnungen meine Dissertation nicht zu lesen braucht, wenn man nur Formel (23) kennt.

Auf dem Gebiete der zweidimensionalen Flüssigkeitsbewegungen findet sich ein Problem, welches das Gegenstück des vorliegenden ist. Das ist die Bewegung eines Kreiszylinders zwischen zwei parallelen ebenen Wänden. Für die Behandlung dieser Frage schlugen Cowley und Levy[2]) ein graphisches Verfahren vor. Sie skizzierten ferner ein sukzessives Annäherungsverfahren für die Berücksichtigung der quadratischen Glieder der Differentialgleichungen. Dabei nahmen sie an, daß die auftretenden Funktionen in Potenzreihen nach σ (siehe § 3) entwickelt werden können. Das ist aber nicht der Fall. Außer σ tritt nämlich auch der absolute Betrag $|\sigma|$ auf.

Bairstow, Cave und Lang[3]) behandelten dasselbe Problem ausführlicher als Cowley und Levy. Für die Gültigkeit ihrer Rechnungen ist, meiner Vermutung nach, erforderlich, daß die Produkte σ·Halbmesser des Zylinders und σ·Abstand zwischen den Ebenen klein sind. Um der Bedingung der Ruhe an den Gefäßwänden zu genügen, wenden sie eine Doppel-

1) H. Faxén, Diss., Upps., S. 61—65. 1921. Im Ausdrucke für $g_5 = g_3$ (S. 65) ist ein λ zwischen g_1 und $e^{\zeta(\lambda+\varkappa)}$ ausgelassen.

2) W. L. Cowley u. H. Levy, Phil. Mag. (6), 41, S. 584. 1921.

3) L. Bairstow, B. M. Cave u. E. D. Lang, Proc. of the Royal Soc. A. 100, S. 394. 1922.

belegung an diesen an. Die Stärke der Doppelbelegung wurde für jede Stelle durch numerische Methoden ermittelt und endlich wurden die Stromlinien festgestellt. Dieses Problem wurde nur vorgeführt, um ihre Rechenmethode zu erhellen. Das Beispiel scheint mir jedoch insofern unglücklich gewählt zu sein, als ihre Methode, die Bedingung der Ruhe an den Wänden zu befriedigen, nicht die beste ist. Mit den im folgenden angewandten Methoden[1]) habe ich das Problem so weit geführt, daß nicht viel mehr als die numerischen Rechnungen übrig sind und diese scheinen recht einfach zu werden.

§ 3. Die Leistungsfähigkeit der Stokesschen Differentialgleichungen.

Stokes berechnete bekanntlich den Widerstand, den eine kleine Kugel bei langsamer Bewegung in einer zähen, unbegrenzten Flüssigkeit erfährt. Dabei hatte er durch passende Vereinfachungen die hydrodynamischen Grundgleichungen auf die folgende Form gebracht:

$$\mu \Delta u = \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \mu \Delta v = \frac{\partial p}{\partial y}, \quad \mu \Delta w = \frac{\partial p}{\partial z}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \tag{2}$$

Hier sind

x, y, z die Koordinaten,

u, v, w die Geschwindigkeitskomponenten in bezug auf die Richtungen der Koordinatenachsen,

p der Druck,

μ die Zähigkeit,

Δ die Symbole $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Aus den Differentialgleichungen berechnete Stokes die Strömung der Flüssigkeit um die Kugel, und aus der gefundenen Strömung leitete er sein bekanntes Widerstandsgesetz ab, welches in der ersten Annäherung richtig ist, wie viele Proben gezeigt haben. Es stellte sich aber als unmöglich heraus, die Annäherung weiter zu treiben[2]) oder die Methode auf die Be-

1) Vgl. auch meine Dissertation, S. 8. Siehe ferner C. W. Oseen, Arkiv f. mat., astr. o. fys. 17, Nr. 4. 1922.

2) Whitehead, Quart. Journ. of Math. 1888.

rechnung der Strömung um einen Zylinder anzuwenden.[1]) Oseen[2]) und Lamb zeigten, daß dies seinen Grund darin hat, daß die Gleichungen (1) nicht richtig sind. Der von Stokes gefundene Wert für die Strömung ist demgemäß nur für die nächste Umgebung der Kugel richtig. Ersetzt man (1) durch die richtigeren Oseenschen Gleichungen, so fallen die erwähnten Schwierigkeiten weg. Diese Gleichungen führen leider zu schwierigeren Rechnungen als (1). Ich habe daher versucht, mir klar zu machen, unter welchen Umständen die Gleichungen (1) doch zu richtigen Ergebnissen führen.

Oseen fand, daß seine Einwände gegen (1) dann nicht stichhaltig waren, wenn erstens die Flüssigkeit sich nicht nach allen drei Dimensionen bis ins Unendliche erstreckt und wenn man sich zweitens mit der ersten Annäherung begnügt.[3]) Die erste Bedingung ist in unserem Problem erfüllt, da die Flüssigkeit ja zwischen zwei parallelen ebenen Wänden eingeschlossen ist. Die Flüssigkeit ist nur in bezug auf zwei Dimensionen unendlich.

Die zweite Bedingung fordert, daß gewisse sog. Reynoldsche Zahlen klein sein sollen. Die wichtigste Bedingung ist, daß $\sigma a \cdot \sigma l$ gegen 1 vernachlässigt werden kann. Dabei ist

a der Halbmesser der Kugel,
l der Abstand vom Kugelmittelpunkt zur Wand,
σ gleich $\varrho u_0/2\mu$,
ϱ die Dichte der Flüssigkeit,
μ die Zähigkeit der Flüssigkeit,
u_0 die Geschwindigkeit der Kugel.

Daß der wichtigste Teil der Bedingung so formuliert werden kann, ist eine Vermutung, die durch angenäherte Ausrechnung meiner allgemeinen Ansätze[4]) geprüft werden kann. Ich glaube diese Vermutung aussprechen zu können, weil ich in dem Falle, daß die Flüssigkeit von nur einer ebenen Wand[5]) begrenzt ist, und in dem Falle, daß die Kugel sich längs der

1) G. G. Stokes, Cambr. Phil. Soc. Trans. 9. S. [54]. 1851.
2) C. W. Oseen, Arkiv f. mat., astr. o. fys. 6. No. 29. 1910.
3) H. Faxén, a. a. O. S. 140. Note 1. Wie S. 8 hervorgehoben wurde, hat Oseen den Inhalt dieser Note mündlich angedeutet.
4) H. Faxén, a. a. O., S. 61–65.
5) H. Faxén, a. a. O., S. 115. Vgl. auch Ann. d. Phys. 68. S. 581–584. 1920.

Achse einer Röhre[1]) bewegt, gerade diese Bedingung, daß $\sigma a \cdot \sigma l$ gegen 1 vernachlässigt werden kann, gefunden habe. Ferner könnte man gewisse Symmetriegründe heranziehen (vgl. unten).

Im Stokesschen Falle, wenn die Flüssigkeit nach allen Seiten sich ins Unendliche erstreckt, ist der Fehler in der Widerstandsformel von der Größe $^3/_4 \sigma a$ gegen 1. Die Widerstandsformel wird nämlich richtiger, wenn man den Faktor $(1 + {}^3/_4 \sigma a)$, worin $^3/_4 \sigma a$ das Oseensche Korrektionsglied genannt wird, hinzufügt.[2]) Wenn σl kleiner als 1 ist, liefern die Gleichungen (1) und (2) nach dem oben gesagten in unserem Falle eine genauere Widerstandsformel als im Stokesschen Falle. Die Wände heben das Oseensche Korrektionsglied $^3/_4 \sigma a$ auf.

Dies erklärt sich folgendermaßen. Wenn die Flüssigkeit unbegrenzt ist, wird sie in gewissem Grade hinter der Kugel mitgerissen. Dadurch wird der Widerstand vergrößert, und dies ist der Grund des Oseenschen Korrektionsgliedes. Wenn die Flüssigkeit aber von Wänden begrenzt ist und der Abstand zwischen Kugel und Wand nicht allzu groß ist, üben die Wände einen beruhigenden Einfluß auf die Strömung aus. Hinter der Kugel kann die Flüssigkeit nicht mehr mitgerissen werden, durch jeden Querschnitt strömt in beiden Richtungen gleich viel Flüssigkeit, die Strömung vor und hinter der Kugel nimmt einen annähernd spiegelsymmetrischen Charakter an. Dann verschwindet auch der Grund des Oseenschen Korrektionsgliedes.

§ 4. Entwicklung nach Kugelfunktionen.

Oberbeck[3]) und andere entwickelten die Geschwindigkeitskomponenten einer stationären Strömung, die (1) und (2) genügt, nach Kugelfunktionen und verwandten dabei den in der Elastizitätstheorie vorkommenden ähnliche Entwicklungen. Hier soll Lambs[4]) Darstellung dieser Entwicklungen benutzt werden. Die Bezeichnungen von Lamb werden

1) H. Faxén, noch ungedrucktes Manuskript. Vgl. Diss. S. 48.

2) C. W. Oseen, Arkiv f. mat., astr. o. fys. 9. Nr. 16. 1913.

3) Oberbeck, Journ. f. reine u. angew. Math. (Crelle) 81. S. 62. 1876.

4) H. Lamb, Hydrodynamics, 4. Aufl. S. 583—586. Cambridge 1916.

beibehalten und die mit einem L versehenen Hinweise beziehen sich auf das in der Fußnote angegebene Lehrbuch. L 585 (8) bezeichnet also die Formel (8), S. 585, in dem eben erwähnten Buche.

Φ_n, χ_n und p_n bezeichnen räumliche harmonische Kugelfunktionen, welche im folgenden der Kürze wegen einfach Kugelfunktionen genannt werden.

Wenn man (1) differenziert, so erhält man mit Hilfe von (2)

$$\Delta p = 0.$$

p kann also nach Kugelfunktionen entwickelt werden [vgl. L 584 (4)]:

$$p = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} p_n, \tag{3}$$

wobei n die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft. Durch diese Gleichung könnten die Funktionen p_n definiert werden; die endgültige Definition geschieht jedoch durch (4).

Die Strömung, d. h. u, v, w, p, soll nun in den im Ursprunge regulären Teil u_r, v_r, w_r, p_r und den im Ursprunge singulären Teil u_s, v_s, w_s, p_s geteilt werden.

Da die Gleichungen (1) und (2) linear sind, so enthalten u, v, w, p, u_r, usw. als Faktor eine Integrationskonstante, die wir c nennen wollen. Da p_0 und p_{-1} für das Folgende keine Bedeutung haben, erhält man aus (3), wenn man c als Faktor vor die Summenzeichen schreibt:

$$p = p_r + p_s, \quad p_r = c\sum_{n=1}^{\infty} p_n, \quad p_s = c\sum_{n=1}^{\infty} p_{-n-1}. \tag{4}$$

Die Geschwindigkeitskomponenten können auf die folgende Form gebracht werden [(vgl. L. 585 (8)]

$$u = u_r + u_s - u_0, \; v = v_r + v_s, \; w = w_r + w_s.$$

Das Glied $-u_0$ wurde wegen seiner besonderen Bedeutung ausgeschrieben. Da die Kugel sich mit der Geschwindigkeit u_0 bewegt und der Koordinatenursprung, wie gewöhnlich, in den Kugelmittelpunkt gelegt ist, haben die Gefäßwände und die unendlich entfernten Teile der Flüssigkeit diese Geschwindigkeit.

$$
(5)\quad
\begin{cases}
u_r = \dfrac{c}{\mu}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\dfrac{r^2}{2(2n+1)}\dfrac{\partial p_n}{\partial x} + \dfrac{n r^{2n+3}}{(n+1)(2n+1)(2n+3)}\dfrac{\partial}{\partial x}\dfrac{p_n}{r^{2n+1}}\right\} + u_r', \\
v_r = \dfrac{c}{\mu}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\dfrac{r^2}{2(2n+1)}\dfrac{\partial p_n}{\partial y} + \dfrac{n r^{2n+3}}{(n+1)(2n+1)(2n+3)}\dfrac{\partial}{\partial y}\dfrac{p_n}{r^{2n+1}}\right\} + v_r', \\
w_r = \dfrac{c}{\mu}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\dfrac{r^2}{2(2n+1)}\dfrac{\partial p_n}{\partial z} + \dfrac{n r^{2n+3}}{(n+1)(2n+1)(2n+3)}\dfrac{\partial}{\partial z}\dfrac{p_n}{r^{2n+1}}\right\} + w_r'.
\end{cases}
$$

$$
(6)\quad
\begin{cases}
u_s = \dfrac{c}{\mu}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\dfrac{(n+1)r^{1-2n}}{n(2n+1)(2n-1)}\dfrac{\partial}{\partial x}(r^{2n+1}p_{-n-1}) - \dfrac{r^2}{2(2n+1)}\dfrac{\partial p_{-n-1}}{\partial x}\right\} + u_s', \\
v_s = \dfrac{c}{\mu}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\dfrac{(n+1)r^{1-2n}}{n(2n+1)(2n-1)}\dfrac{\partial}{\partial y}(r^{2n+1}p_{-n-1}) - \dfrac{r^2}{2(2n+1)}\dfrac{\partial p_{-n-1}}{\partial y}\right\} + v_s', \\
w_s = \dfrac{c}{\mu}\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\dfrac{(n+1)r^{1-2n}}{n(2n+1)(2n-1)}\dfrac{\partial}{\partial z}(r^{2n+1}p_{-n-1}) - \dfrac{r^2}{2(2n+1)}\dfrac{\partial p_{-n-1}}{\partial z}\right\} + w_s'.
\end{cases}
$$

Da die Funktionen Φ_0, χ_0, Φ_{-1} und χ_{-1} im folgenden keine Rolle spielen, werden sie von Anfang an vernachlässigt, und wir können die folgenden Formeln aufstellen [vgl. L 584 (9)]:

$$
(7)\quad
\begin{cases}
u_r' = c\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left(\dfrac{\partial \Phi_n}{\partial x} + z\dfrac{\partial \chi_n}{\partial y} - y\dfrac{\partial \chi_n}{\partial z}\right), \\
v_r' = c\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left(\dfrac{\partial \Phi_n}{\partial y} + x\dfrac{\partial \chi_n}{\partial z} - z\dfrac{\partial \chi_n}{\partial x}\right), \\
w_r' = c\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\left(\dfrac{\partial \Phi_n}{\partial z} + y\dfrac{\partial \chi_n}{\partial x} - x\dfrac{\partial \chi_n}{\partial y}\right).
\end{cases}
$$

$$(8)\quad \begin{cases} u_s' = c\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{\partial \Phi_{-n-1}}{\partial x} + z\frac{\partial \chi_{-n-1}}{\partial y} - y\frac{\partial \chi_{-n-1}}{\partial z}\right), \\ v_s' = c\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{\partial \Phi_{-n-1}}{\partial y} + x\frac{\partial \chi_{-n-1}}{\partial z} - z\frac{\partial \chi_{-n-1}}{\partial x}\right), \\ w_s' = c\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{\partial \Phi_{-n-1}}{\partial z} + y\frac{\partial \chi_{-n-1}}{\partial x} - x\frac{\partial \chi_{-n-1}}{\partial y}\right). \end{cases}$$

Für die Bestimmung der Funktionen p_n, Φ_n, χ_n sind die Gleichungen [vgl. L 585 (9) u. (11)]

$$(9)\quad x u + y v + z w = \frac{c}{\mu}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{n r^2}{2(2n+3)} p_n + c\sum_{n=-\infty}^{+\infty} n \Phi_n,$$

$$(10)\quad x\xi + y\eta + z\zeta = c\sum_{n=-\infty}^{+\infty} n(n+1)\chi_n,$$

nützlich, wobei ξ, η, ζ die Wirbelkomponenten sind.

Es ist also:

$$(11)\quad \xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Man überzeugt sich leicht, daß die obigen Ausdrücke für u, v, w, p den Differentialgleichungen (1) und (2) genügen.

§ 5. Die Strömung um eine Kugel.

Die Reihen (5), (6), (7) und (8) sollen nun eine Strömung ohne Gleiten um eine Kugel vorstellen, deren Mittelpunkt mit dem Koordinatenursprunge zusammenfällt und deren Halbmesser a ist. Für $r = a$ soll also $u = v = w = 0$ sein, und Aufgabe dieses Paragraphen ist, die daraus folgenden Gleichungen, die p_n, Φ_n, χ_n, p_{-n-1}, Φ_{-n-1}, χ_{-n-1} verbinden, zu finden. Zu diesem Zwecke mögen die neuen Kugelfunktionen p_n^* usw. durch die Gleichungen $a^{2n+1} p_n^* = r^{2n+1} p_{-n-1}$, $a^{2n+1}\Phi_n^* = r^{2n+1}\Phi_{-n-1}$, $a^{2n+1}\chi_n^* = r^{2n+1}\chi_{-n-1}$ erklärt werden.

Wir versuchen, ob etwa die Summe der $n$ten Glieder in den Ausdrücken für u, v, w, welche man aus (5)—(8) bekommt, gleich Null gesetzt werden kann, wenn $n > 1$. Wenn $\chi_n^* = -\chi_n$ ist, so findet man zunächst:

$$-\left(z\frac{\partial \chi_n}{\partial y} - y\frac{\partial \chi_n}{\partial z}\right) = \left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(\frac{r^{2n+1}}{a^{2n+1}}\chi_{-n-1}\right)$$
$$= \frac{r^{2n+1}}{a^{2n+1}}\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right)\chi_{-n-1}.$$

Wenn

$$\chi_{-n-1} = -\frac{a^{2n+1}}{r^{2n+1}}\chi_n \tag{12}$$

ist, so heben sich also die entsprechenden Teile von u_r und u_s an der Kugeloberfläche $r = a$ auf. Aus Symmetriegründen heben sich auch die entsprechenden Teile von v_r, v_s, w_r, w_s an der Kugeloberfläche auf.

Der übrigbleibende Teil von u ist:

$$u = \frac{c}{\mu}\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{r^2}{2(2n+1)}\frac{\partial p_n}{\partial x} + \frac{n r^{2n+3}}{(n+1)(2n+1)(2n+3)}\frac{\partial}{\partial x}\frac{p_n}{r^{2n+1}}\right.$$
$$+ \mu\frac{\partial \Phi_n}{\partial x} + \frac{(n+1)r^{1-2n}a^{2n+1}}{n(2n+1)(2n-1)}\frac{\partial p_n^*}{\partial x} - \frac{r^2 a^{2n+1}}{2(2n+1)}\frac{\partial}{\partial x}\frac{p_n^*}{r^{2n+1}}$$
$$\left. + \mu a^{2n+1}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\Phi_n^*}{r^{2n+1}}\right\} - u_0 + \cdots$$

Aus der versuchsweise eingeführten Annahme, daß die Summe der ^{n}ten Glieder der Ausdrücke (5)—(8) für u gleich Null ist, folgt mittels (12), daß der obige Klammerausdruck gleich Null ist, wenn $n > 1$. Nun ist die partielle Ableitung nach x, y oder z einer (räumlichen harmonischen) Kugelfunktion ^{n}ter Ordnung selbst gleich einer solchen $^{n-1}$ter Ordnung. Wenn zwei Kugelfunktionen positiver Ordnung sind, können sie sich nur dann aufheben, wenn sie derselben Ordnung sind.

Es ergibt sich also, wenn wir einmal nur die Kugelfunktionen $^{n-1}$ter Ordnung herausgreifen und $r = a$ setzen:

$$\frac{a^2}{2(2n+1)}\frac{\partial p_n}{\partial x} + \mu\frac{\partial \Phi_n}{\partial x} + \frac{(n+1)a^2}{n(2n+1)(2n-1)}\frac{\partial p_n^*}{\partial x} = 0.$$

Hier treten nur Ableitungen nach x auf. Wenn man von den Ausdrücken für v oder w ausgegangen wäre, würde man entsprechende Gleichungen bekommen haben, in denen statt der Ableitungen nach x nur Ableitungen nach y bzw. z stünden. Dann gilt:

$$\frac{a^2}{2(2n+1)}p_n + \mu\Phi_n + \frac{(n+1)a^2}{n(2n+1)(2n-1)}p_n^* = C,$$

wobei C die Integrationskonstante ist. Diese würde nun gleich einer Kugelfunktion ^{n}ter Ordnung sein, was, da $n > 0$, unmöglich ist, wenn nicht $C = 0$. Wenn wir den Ausdruck für p_n^* einsetzen, bekommen wir:

$$(13)\quad p_{-n-1} = -\frac{n(2n-1)}{2(n+1)}\frac{a^{2n+1}}{r^{2n+1}}p_n - \mu\frac{n(2n+1)(2n-1)}{n+1}\frac{a^{2n-1}}{r^{2n+1}}\Phi_n.$$

Eine Ausnahme bildet der Fall $n=1$, wobei das Glied $-u_0$ auch berücksichtigt werden muß:

$$(14)\quad p_{-2} = -\frac{1}{4}\frac{a^3}{r^3}p_1 - \frac{3}{2}\mu\frac{a}{r^3}\Phi_1 + \frac{3}{2}\mu\frac{u_0}{c}\frac{ax}{r^3}.$$

In derselben Weise erhält man aus der Bedingung, daß der erwähnte Klammerausdruck gleich Null sein soll, die Gleichungen:

$$\frac{n a^{2n+3}}{(n+1)(2n+1)(2n+3)}\frac{\partial}{\partial x}\frac{p_n}{r^{2n+1}} - \frac{a^{2n+3}}{2(2n+1)}\frac{\partial}{\partial x}\frac{p_n^*}{r^{2n+1}} + \mu a^{2n+1}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\Phi_n^*}{r^{2n+1}} = 0,$$

$$\frac{n a^{2n+3}}{(n+1)(2n+1)(2n+3)}\frac{p_n}{r^{2n+1}} - \frac{a^3}{2(2n+1)}p_{-n-1} + \mu\Phi_{-n-1} = 0,$$

$$(15)\quad \left\{\begin{aligned}\Phi_{-n-1} = &-\frac{n(2n+1)}{4\mu(n+1)(2n+3)}\frac{a^{2n+3}}{r^{2n+1}}p_n \\ &-\frac{n(2n-1)}{2(n+1)}\frac{a^{2n+1}}{r^{2n+1}}\Phi_n.\end{aligned}\right.$$

Auch hier bildet $n=1$ einen Ausnahmefall:

$$(16)\quad \Phi_{-2} = -\frac{3}{40\mu}\frac{a^5}{r^3}p_1 - \frac{1}{4}\frac{a^3}{r^3}\Phi_1 + \frac{a^3 u_0}{4c}\frac{x}{r^3}.$$

Wenn p_n, Φ_n, χ_n (n positiv) gegeben sind, erhält man aus (12)—(15) die zugehörigen Werte von p_{-n-1}, Φ_{-n-1}, χ_{-n-1}, welche bewirken, daß $u=v=w=0$ an der Kugeloberfläche $r=a$ wird.

§ 6. Die Widerstandsformel.

Auf ein Flächenelement ds der Kugel wirkt an der äußeren Seite eine Spannung, deren x-Komponente ist [vgl. L 586 (15), wo ein fehlerhaftes Vorzeichen vorkommt]:

$$p_{rx} = c\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{n-1}{2n+1}r\frac{\partial p_n}{\partial x} + \frac{2n^2+4n+3}{(n+1)(2n+1)(2n+3)}r^{2n+2}\frac{\partial}{\partial x}\frac{p_n}{r^{2n+1}}\right\}$$

$$+\frac{2\mu c}{r}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}(n-1)\frac{\partial\Phi_n}{\partial x} - \frac{\mu c}{r}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}(n-1)\left(y\frac{\partial\chi_n}{\partial z} - z\frac{\partial\chi_n}{\partial y}\right).$$

Die resultierende Kraft erhält man durch Integration über die ganze Kugeloberfläche S. Da

p_n eine Kugelfunktion ^{n}ter Ordnung,

$\frac{\partial p_n}{\partial x}$ „ „ $^{n-1}$ter „

$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p_n}{r^{2n+1}}\right)$ „ „ $^{-n-2}$ter „

$\frac{\partial \Phi_n}{\partial x}$ „ „ $^{n-1}$ter „

$y\frac{\partial \chi_n}{\partial z} - z\frac{\partial \chi_n}{\partial y}$ „ „ ^{n}ter „

ist, und da das Integral über eine Kugelfunktion Null ist, wenn sie nicht ^{0}ter oder $^{-1}$ter Ordnung ist, so kann nur das folgende Glied von Null verschieden sein:

$$c\,\frac{2(-2)^2+4(-2)+3}{(-2+1)(-4+1)(-4+3)}\iint_{(S)} r^{-4+2}\,\frac{\partial}{\partial x}\,\frac{p_{-2}}{r^{-4+1}}\,ds.$$

Für p_{-2} wird vorläufig geschrieben:

$$p_{-2} = \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{r^3}.$$

Wenn man diesen Wert in das obige Integral einsetzt und den Koeffizienten des Integrals vereinfacht, findet man:

$$-c\iint_{(S)} \frac{\alpha}{r^3}\,ds = -4\pi c\alpha.$$

Der Wert von c ist beliebig. Wenn wir jedoch jetzt für α den Wert 2μ wählen, so ist damit auch der Wert von c festgelegt, denn der Teil $c\alpha x/r^3$ von cp_{-2} läßt sich aus den Grenzbedingungen bestimmen. Wir wollen nun den Wert von c berechnen.

Aus (14) erhält man:

$$r^3 p_{-2} = \alpha x + \beta y + \gamma z = -\frac{a^3}{4}p_1 - \frac{3}{2}\mu a\Phi_1 + \frac{3}{2}\frac{\mu u_0}{c}ax.$$

Man erhält durch Differentiation in bezug auf x:

$$\alpha = -\frac{a^3}{4}\frac{\partial p_1}{\partial x} - \frac{3}{2}\mu a\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \frac{3}{2}\frac{\mu u_0}{c}a.$$

Da $\alpha = 2\mu$ ist, so ergibt sich:

$$c = \frac{3}{4} \cdot \frac{u_0 a}{1 + \frac{3}{4} a \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \frac{a^3}{8\mu} \frac{\partial p_1}{\partial x}}.$$

Wenn $(f)_0$ den Wert irgend einer Funktion f im Koordinatenursprunge bezeichnet, so erhält man wegen (4), (5) und (7):

$$c = \frac{3}{4} \cdot \frac{u_0 a}{1 + \frac{3}{4} \frac{a}{c} (u_r)_0 + \frac{a^3}{8\mu c} \left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0}. \tag{17}$$

Der Widerstand ist gleich der Kraftkomponente, welche in der Richtung der negativen x-Achse wirkt. Für diese Komponente fanden wir eben den Wert $4\pi c a$. Wenn man die Werte von c und a einsetzt, bekommt man das

Widerstandsgesetz

$$W = \frac{6\pi\mu a u_0}{1 + \frac{3}{4} \frac{a}{c} (u_r)_0 + \frac{a^3}{8\mu c} \left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0}. \tag{18}$$

c kommt in dieser Formel nur scheinbar vor. Da u_r und p_r c als Faktor enthalten, so hebt c sich heraus.

Die obige Verfügung über a war willkürlich. Hätten wir einen anderen Wert gewählt, so hätten wir auch eine andere Widerstandsformel bekommen. Der Unterschied ist jedoch nur scheinbar. In Wirklichkeit bekommt man natürlich immer dieselbe Widerstandsformel.

§ 7. Nebenbemerkung.

Die Widerstandsformel (18) hatte ich ursprünglich mittels der Sätze II[1]) und IV meiner Diss., S. 53, 54 und mittels des folgenden Satzes bewiesen:

Es wird vorausgesetzt, daß eine Strömung um eine Kugel (Halbmesser = a) in zwei Teile, die alle beide den Differentialgleichungen (1), (2) Genüge leisten, zerlegt werden kann und daß kein Gleiten an der Kugeloberfläche stattfindet. Der erste Teil (u_s, v_s, w_s, p_s) soll außerhalb der Kugel regulär sein und in unendlicher Entfernung verschwinden, während der zweite Teil (u_r, v_r, w_r, p_r) eine innerhalb der Kugel reguläre Fortsetzung besitzen soll. Die Komponenten der auf die Kugel ausgeübten Gesamtkraft sind gleich

$$6\pi\mu a (u_r)_0 + \pi a^3 \left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0, \quad 6\pi\mu a (v_r)_0 + \pi a^3 \left(\frac{\partial p_r}{\partial y}\right)_0,$$

$$6\pi\mu a (w_r)_0 + \pi a^3 \left(\frac{\partial p_r}{\partial z}\right)_0.$$

1) Den Satz II findet man übrigens in Kirchhoffs Vorlesungen über math. Physik. Leipzig (in der dritten Aufl. [1883], S. 377).

CORNELL UNIVERSITY LIBRARY

Das von derselben Strömung auf die Kugel ausgeübte Moment hat die Komponenten

$$4\pi\mu a^3\left(\frac{\partial w_r}{\partial y}-\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)_0,\qquad 4\pi\mu a^3\left(\frac{\partial u_r}{\partial z}-\frac{\partial w_r}{\partial x}\right)_0,$$

$$4\pi\mu a^3\left(\frac{\partial v_r}{\partial x}-\frac{\partial u_r}{\partial y}\right)_0.$$

Wieder bezeichnet eine mit dem Index 0 versehene Parenthese, daß von der eingeklammerten Funktion der Wert im Kugelmittelpunkte gemeint ist.

Wenn man diesen Satz mittels der Formeln in den Paragraphen 4–6 beweisen will, muß man berücksichtigen, daß u_0 hier in u_r mit einbezogen ist.

Wenn man die Stromstärke mittels ihrer Einwirkung auf kleine Kugeln hat schätzen wollen, hat man bis jetzt einfach das Stokessche Widerstandsgesetz benutzt. Hier fanden wir als Korrektionsglied eine Druckgradiente.

Für die Anwendung muß man natürlich bemerken, daß in der unmittelbaren Umgebung der Kugel keine Volumkräfte wirken dürfen, denn sonst befriedigt die Strömung die Gleichungen (1) nicht, auf die der ganze Beweis aufgebaut ist. Das ist der Grund, weshalb unser Satz, z. B. für den archimedischen Auftrieb nicht den richtigen Wert gibt.

§ 8. Die Berechnung von $(u_r)_0$ und $\left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0$.

In der Widerstandsformel (18) sind die in der Überschrift erwähnten Ausdrücke noch unbekannt. u_r, v_r, w_r, p_r wurde als der im Kugelmittelpunkte reguläre Teil der Strömung definiert und die mit dem Index 0 versehene Parenthese bedeutet, daß für die eingeklammerte Funktion der Wert im Kugelmittelpunkte gemeint ist.

Für die Berechnung der fraglichen Ausdrücke ist ein sukzessives Annäherungsverfahren zweckmäßig. Zunächst setzen wir die Ausdrücke für diejenige Strömung an, welche Stokes bei seiner Berechnung des Widerstandes gegen die Bewegung einer kleinen Kugel fand.

$$(19)\quad \begin{cases} u = -u_0 + u_s = -v_0 + c\left[\frac{1}{r}+\frac{x^2}{r^3}+a^2\left(\frac{1}{3r^3}-\frac{x^2}{r^5}\right)\right], \\ v_s = c\left[\frac{xy}{r^3}-a^2\frac{xy}{r^5}\right], \\ w_s = c\left[\frac{xz}{r^3}-a^2\frac{xz}{r^5}\right], \\ p_s = 2\mu c\frac{x}{r^3}. \end{cases}$$

Wenn die Flüssigkeit nach allen Seiten unendlich ausgedehnt ist, findet man nach Stokes $c = {}^3/_4 a u_0$. Hier soll jedoch der durch (17) angegebene Wert von c angewendet werden. Dieser Wert geht übrigens in den Stokesschen über, wenn keine Wände da sind, d. h. wenn

$$(u_r)_0 = \left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0 = 0$$

ist. Mittels (6) und (8) kann man auch den Ansatz (19) in der folgenden Weise

$$20) \qquad p_{-2} = 2\mu \frac{x}{r^3}, \quad \Phi_{-2} = \frac{a^3}{3} \cdot \frac{x}{r^3}, \quad \chi_{-2} = 0$$

schreiben. Die Bestimmung von p_{-2} ist ersichtlich in Übereinstimmung mit § 6.

Der nächste Schritt der sukzessiven Annäherung ist, eine innerhalb des Gefäßes reguläre Teilströmung, u_r, v_r, w_r, p_r, so zu bestimmen, daß nach Addition der Teilströmung (19) die resultierende Strömung der Bedingung der Ruhe an den Gefäßwänden genügt. Die so bestimmte Teilströmung $u_r, \ldots, p_r$ soll die (von den Gefäßwänden) *zurückgeworfene Strömung* genannt werden.

Die zurückgeworfene Strömung muß in unendlich entfernten Teilen der Flüssigkeit sich dem Wert Null nähern. Die in den folgenden Kapiteln vorkommenden Strömungen und Teile von solchen erfüllen von selbst diese Bedingung, die uns also keine Schwierigkeiten bereitet.

Die Hauptschwierigkeit ähnlicher Abhandlungen wie der vorliegenden ist, für die zurückgeworfene Strömung einen Ausdruck zu finden, der bei numerischen Rechnungen anwendbar ist. Wie diese Schwierigkeit in unserem Falle bewältigt wird, zeigt Kap. II.

Von dem Ansatze (19), (20) ausgehend, findet man zunächst die dazu gehörige zurückgeworfene Strömung. Diese ist, wie oben gesagt, regulär im Kugelmittelpunkte und läßt sich nach Kugelfunktionen mit positiven Indizes entwickeln. Diese Kugelfunktionen mögen mit

$$p_1^{(1)}, p_2^{(1)}, \ldots, \Phi_1^{(1)}, \chi_1^{(1)}, \ldots$$

bezeichnet werden. Da man aus $p_1^{(1)}$ und $\Phi_1^{(1)}$ die Werte von $(u_r)_0$ und $\left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0$ in unserem Falle berechnen kann und umgekehrt, so wurden diese Kugelfunktionen schon bei der Be-

rechnung der Widerstandsformel (18) in § 6 berücksichtigt. Die übrigen Kugelfunktionen sollten nun bei der weiter getriebenen Annäherung durch Kugelfunktionen mit negativen Indizes aufgehoben werden (§ 5).

Der Ansatz (20) sollte nun unter Berücksichtigung der eben erwähnten Kugelfunktionen geändert werden. Dies bringt eine Verbesserung der zurückgeworfenen Strömung mit sich. Auch für die in der Widerstandsformel (18) vorkommenden Größen $(u_r)_0$ und $\left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0$ würde man eine Korrektion erhalten. Die Einflüsse dieser Glieder sind aber so klein, daß sie unberücksichtigt bleiben können. Wir brauchen also nur den von (19), (20) hervorgerufenen Teil der zurückgeworfenen Strömung zu berechnen, der

$$u^* + u^{**},\ v^* + v^{**},\ w^* + w^{**},\ p^* + p^{**}$$

genannt werden soll (§ 10 usw.).

Kapitel II. Der Bedingung der Ruhe an den ebenen Wänden formal zu genügen.

§ 9. Zwei Fouriersche Integrale.

Es sollen die folgenden Bezeichnungen angewandt werden. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem ist r der Abstand zwischen dem Punkte (x, y, z) und dem Ursprunge. Es besteht also der Zusammenhang

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2. \tag{21}$$

α und β sind zwei Integrationsveränderliche. Ferner soll

$$k^2 = \alpha^2 + \beta^2,\ \lambda^2 = \alpha^2 + \beta^2 - 2\sigma i a \tag{22}$$

sein, wobei k und der reelle Teil von λ positiv sein sollen.

i ist die imaginäre Einheit, also $i^2 = -1$.

σ ist ein Parameter, dessen genaue Bedeutung für das folgende belanglos ist. σ wurde übrigens S. 93 definiert.

$|\ |$ bezeichnet den absoluten Betrag einer reellen oder komplexen Größe.

Es besteht die Gleichung[1])

$$\frac{1}{r} e^{-|\sigma| r - \sigma x} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x + \beta y) - \lambda |z|} \frac{d\alpha\, d\beta}{\lambda}. \tag{23}$$

1) Vgl. H. Faxén, a. a. O., S. 30.

Aus dieser Gleichung erhält man, wenn man σ gleich Null setzt [1])

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x + \beta y) - k|z|} \frac{d\alpha\, d\beta}{k} . \tag{24}$$

Diese Funktion selbst und ihre partiellen Ableitungen kommen bekanntlich in der Stokesschen Lösung des Problems der Bewegung einer kleinen Kugel vor (S. 102). Wenn man den Einfluß ebener Wände berechnen will, bringt man am besten die Funktion $1/r$ auf die obige Form. Um auch die übrigen in der Stokesschen Lösung vorkommenden Funktionen auf ähnliche Formen bringen zu können, berechnet man den Grenzwert:

$$\operatorname*{Lim}_{\sigma \to 0} \frac{1}{\sigma r} \left[e^{-|\sigma| r - \sigma x} - 1 \right].$$

Wenn σ durch reelle positive Werte sich dem Wert Null nähert, so ist der obige Ausdruck gleich

$$-1 - \frac{x}{r} .$$

Aus (23) und (24) findet man ferner, daß der obige Ausdruck gleich

$$\operatorname{Lim} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x + \beta y) - k|z|} \left(\frac{k}{\lambda} e^{(k-\lambda)|z|} - 1 \right) \frac{d\alpha\, d\beta}{\sigma k}$$

ist. Der Klammerausdruck soll in eine Taylorsche Reihe nach σ entwickelt werden. Wenn f eine komplexe Funktion ist, so gilt bekanntlich

$$\begin{cases} f(\sigma) = f + \frac{\sigma}{1!} f' + \dots + \frac{\sigma^{n-1}}{(n-1)!} f^{(n-1)} \\ \qquad\qquad + \frac{\sigma^n}{n!} \left[f_r^{(n)}(\theta\sigma) + i f_i^{(n)}(\theta_1 \sigma) \right]. \end{cases} \tag{25}$$

Hier sind

σ eine reelle oder komplexe Zahl,

θ und θ_1 positive Zahlen, die kleiner als 1 sind,

$f_r^{(n)}$ und $f_i^{(n)}$ der reelle bzw. imaginäre Teil der $n$ten Ableitung $f^{(n)}$ von f.

---

1) Vgl. H. Faxén, a. a. O., S. 28.

Man findet also:

$$(26)\quad \frac{k}{\lambda}\, e^{(k-\lambda)|z|} - 1 = \frac{\sigma}{1!}\left[\frac{i\alpha}{k^2} + \frac{i\alpha}{k}|z|\right] + \frac{\sigma^2}{2!}[R\varphi(\theta) + J\varphi(\theta_1)].$$

Hier bedeutet R den reellen und J den imaginären Teil des nachstehenden Ausdruckes, $\varphi(\theta)$ den Ausdruck

$$-k\alpha^2\left(\frac{3}{\lambda_1^5} + \frac{3|z|}{\lambda_1^4} + \frac{|z|^2}{\lambda_1^3}\right) e^{(k-\lambda_1)|z|},$$

worin $\lambda_1^2 = k^2 - 2\theta\sigma i\alpha$ ist.

Setzt man nun den Ausdruck (26) in das obige Doppelintegral ein, so kann man nachher die Integration nicht für jedes Glied einzeln ausführen, denn die Integrale divergieren. Die Ableitungen der zweiten Ordnung der Integrale sind aber konvergent. Es gilt daher z. B.

$$-\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial x}\frac{x}{r} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\, e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\left(\frac{i\alpha}{k^3} + \frac{i\alpha}{k^3}|z|\right) d\alpha\, d\beta$$

$$+ \lim_{\sigma\to 0}\frac{\sigma}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\, e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\,\frac{R\varphi(\theta)+J\varphi(\theta_1)}{k}\, d\alpha\, d\beta.$$

Man beweist ohne Schwierigkeit, daß das letzte Integral für alle Werte von σ endlich, konvergent und numerisch kleiner als eine von σ unabhängige Funktion von $|z|$ ist. Dann ist der letzte Grenzwert gleich Null.

Für alle Ableitungen der zweiten Ordnung findet man ähnliche Verhältnisse. Daraus schließt man, daß für die Ableitungen der ersten Ordnung Gleichungen gelten, die vom folgenden Typus sind:

$$-\frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial x}\, e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\left(\frac{i\alpha}{k^3} + \frac{i\alpha}{k^3}|z|\right) d\alpha\, d\beta + C,$$

wobei C eine sogleich zu bestimmende Konstante ist. Die Richtigkeit dieser Gleichung und aller ihr ähnlichen folgt daraus, daß die Ableitungen beider Seiten gleich sind.

Läßt man $|z|$ immer größere Werte annehmen, so findet man aus der letzten Gleichung, daß C gleich Null ist. Es ergeben sich also die folgenden drei Gleichungen

$$
(27)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{r} - \dfrac{x^2}{r^3} = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\, \dfrac{\alpha^2}{k^3}\,(1+k|z|)\,d\alpha\,d\beta, \\ -\dfrac{xy}{r^3} = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\, \dfrac{\alpha\beta}{k^3}\,(1+k|z|)\,d\alpha\,d\beta, \\ -\dfrac{xz}{r^3} = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\, \dfrac{i\alpha}{k}\, z\,d\alpha\,d\beta. \end{cases}
$$

Für die Stokessche Strömung — System (19) — findet man mit Hilfe von (24) und (27) den folgenden Ausdruck:

$$
(28)\quad \begin{cases} u = -u_0 + \dfrac{c}{2\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|} \\ \qquad\qquad \cdot\left[\dfrac{2}{k} - \dfrac{\alpha^2}{k^3}(1+k|z|) + \dfrac{\alpha^2\alpha^2}{3k}\right] d\alpha\,d\beta, \\ v = \dfrac{c}{2\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|} \\ \qquad\qquad \cdot\left[-\dfrac{\alpha\beta}{k^3}(1+k|z|) + \dfrac{\alpha^2\cdot\alpha\beta}{3k}\right] d\alpha\,d\beta, \\ w = \dfrac{c}{2\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|} \\ \qquad\qquad \cdot\left[-\dfrac{i\alpha}{k}\, z + i\alpha\cdot\alpha^2\cdot\dfrac{z}{3|z|}\right] d\alpha\,d\beta, \\ p = \dfrac{c\mu}{\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\left[-\dfrac{i\alpha}{k}\right] d\alpha\,d\beta. \end{cases}
$$

Man überzeugt sich leicht, daß die obigen Doppelintegrale den Differentialgleichungen (1) und (2) genügen.

§ 10. Ansätze.

Das System (28) stellt ein spezielles Beispiel von Lösungen des Systems (1), (2) dar. Diese Lösungen entsprechen dem Fall, daß die Flüssigkeit unendlich ausgedehnt ist. Nun soll aber die Flüssigkeit von zwei ebenen Wänden begrenzt sein, es muß eine neue Lösung des Systems (1), (2), die zurück-

geworfene Strömung (vgl. § 8), hinzuaddiert werden, damit die Geschwindigkeitskomponenten $u + u_0$, v, w an den Wänden Null werden. Es ist zweckmäßig, schon von vornherein eine umfassende formale Lösung des Problems der Zurückwerfung aufzusuchen, und zwar soll zunächst das System (28) verallgemeinert werden. Man sieht leicht, daß die folgenden Ansätze Lösungen von (1), (2) sind:

$$
(29)\quad \left\{\begin{aligned}
u &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|} \\
&\quad\cdot\left\{\frac{i\alpha}{k}g_2 + \frac{2g_1}{k} - \frac{g_1\alpha^2}{k^3}(k|z|+1) + \frac{\alpha^2 z}{k}g_3\right\} d\alpha\, d\beta, \\
v &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\, i\beta \\
&\quad\cdot\left\{\frac{g_3}{k} + \frac{i\alpha}{k^3}g_1(k|z|+1) - \frac{i\alpha z}{k}g_3\right\} d\alpha\, d\beta, \\
w &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|} \\
&\quad\cdot\left\{-\frac{z}{|z|}g_2 - \frac{z\,i\alpha}{k}g_1 + \frac{i\alpha}{k}g_3(|z|k+1)\right\} d\alpha\, d\beta, \\
p &= \frac{\mu}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-k|z|}\,\frac{i\alpha}{k} \\
&\quad\cdot\left\{-g_1 + \frac{z}{|z|}k g_3\right\} d\alpha\, d\beta.
\end{aligned}\right.
$$

Diese Ansätze habe ich anfangs aus dem System (6), S. 62 meiner Dissertation gefunden, und zwar habe ich damals zunächst

$g_2 - \frac{g_1}{\sigma} + \frac{z}{|z|}k\frac{g_3}{\sigma}$ statt g_2, $\frac{g_1}{\sigma}$ statt g_1 und $\frac{g_3}{\sigma}$ statt g_3 geschrieben und habe dann den Grenzübergang $\sigma \to 0$ gemacht. Man braucht aber diesen Weg nicht zu gehen, man braucht sich nur davon zu überzeugen, daß die obigen Ansätze den Differentialgleichungen genügen.

Die Bewegung einer Kugel in einer unbegrenzten Flüssigkeit — d. h. der Stokessche Fall — wird durch

$$
(30)\qquad g_1 = c,\ g_2 = -\tfrac{1}{3}cia\cdot a^2,\ g_3 = 0
$$

dargestellt.

Um den Grenzbedingungen $u = v = w = 0$ an den Wänden genügen zu können, brauchen wir noch folgende zwei Systeme von Lösungen von (1), (2):

$$
(31)\quad \left\{\begin{aligned}
u^* &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-kz} \\
&\qquad \cdot\left\{\frac{i\alpha}{k}g_5+\frac{2}{k}g_4-\frac{\alpha^2}{k^2}g_4(zk+1)+\frac{z\alpha^2}{k}g_6\right\}d\alpha\,d\beta, \\
v^* &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-kz}\,i\beta \\
&\qquad \cdot\left\{\frac{g_5}{k}+\frac{i\alpha}{k^2}g_4(zk+1)-\frac{zi\alpha}{k}g_6\right\}d\alpha\,d\beta, \\
w^* &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-kz} \\
&\qquad \cdot\left\{-g_5-\frac{i\alpha z}{k}g_4+\frac{i\alpha}{k}g_6(zk+1)\right\}d\alpha\,d\beta, \\
p^* &= \frac{\mu}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)-kz}\frac{i\alpha}{k}\{-g_4+kg_6\}\,d\alpha\,d\beta;
\end{aligned}\right.
$$

$$
(32)\quad \left\{\begin{aligned}
u^{**} &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)+kz} \\
&\qquad \cdot\left\{\frac{i\alpha}{k}g_8+\frac{2}{k}g_7+\frac{\alpha^2}{k^2}g_7(zk-1)+\frac{\alpha^2 z}{k^2}g_9\right\}d\alpha\,d\beta, \\
v^{**} &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)+kz}\,i\beta \\
&\qquad \cdot\left\{\frac{1}{k}g_8+\frac{i\alpha}{k^2}g_7(1-zk)-\frac{zi\alpha}{k}g_9\right\}d\alpha\,d\beta, \\
w^{**} &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)+kz} \\
&\qquad \cdot\left\{g_8-\frac{zi\alpha}{k}g_7-\frac{i\alpha}{k}g_9(zk-1)\right\}d\alpha\,d\beta, \\
p^{**} &= \frac{\mu}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x+\beta y)+kz}\frac{i\alpha}{k}\{-g_7-kg_9\}\,d\alpha\,d\beta.
\end{aligned}\right.
$$

Für die rechte Wand hat man $z = b$ und für die linke $z = -l$. Es soll für diese Werte von z

$$u + u^* + u^{**} = v + v^* + v^{**} = w + w^* + w^{**} = 0$$

sein. So erhält man z. B.

$$\begin{aligned} 0 = [u + u^* + u^{**}]_{z=-l} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\alpha x + \beta y)} \\ \cdot \Big\{ \frac{i\alpha}{k} (g_2 e^{-kl} + g_5 e^{kl} + g_8 e^{-kl}) \\ + \Big(\frac{2}{k} - \frac{\alpha^2}{k^3} \Big) (g_1 e^{-kl} + g_4 e^{kl} + g_7 e^{-kl}) \\ - \frac{\alpha^2 l}{k^2} (g_1 e^{-kl} - g_4 e^{kl} + g_7 e^{-kl}) \\ - \frac{\alpha^2 l}{k} (g_3 e^{-lk} + g_6 e^{lk} + g_9 e^{-lk}) \Big\} \, d\alpha \, d\beta . \end{aligned}$$

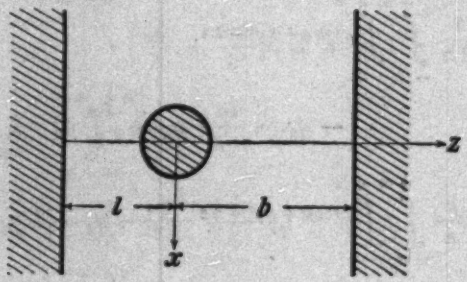


Fig. 1.

Da diese Gleichung für alle Werte der Variablen x, y gilt, so muß der Ausdruck in den geschweiften Klammern verschwinden. Auf diese Weise erhält man die erste der folgenden Gleichungen. Die beiden übrigen folgen aus den Bedingungen, daß an der linken Wand $v + v^* + v^{**} = 0$ und $w + w^* + w^{**} = 0$ sein sollen. Statt e^{2kl} wird s geschrieben.

$$(33) \quad \begin{cases} \frac{i\alpha}{k}(g_2 + g_5 s + g_8) + \Big(\frac{2}{k} - \frac{\alpha^2}{k^3}\Big)(g_1 + g_4 s + g_7) \\ \qquad - \frac{\alpha^2 l}{k^2}(g_1 - g_4 s + g_7) - \frac{\alpha^2 l}{k}(g_3 + g_6 s + g_9) = 0, \\ i\beta \Big\{ \frac{1}{k}(g_2 + g_5 s + g_8) + \frac{i\alpha}{k^2}(g_1 + g_4 s + g_7) \\ \qquad + \frac{i\alpha l}{k^2}(g_1 - g_4 s + g_7) + \frac{i\alpha l}{k}(g_3 + g_6 s + g_9) \Big\} = 0, \\ g_2 + g_8 - g_5 s + \frac{i\alpha}{k} l (g_1 + g_4 s + g_7) \\ \qquad + \frac{i\alpha}{k}(g_3 + g_6 s + g_9) + l i \alpha (g_3 - g_6 s + g_9) = 0. \end{cases}$$

Auf dieselbe Weise erhält man aus der Bedingung, daß die Flüssigkeit an der rechten Wand ($z = b$) haftet, die folgenden drei Gleichungen, worin t statt e^{2kb} geschrieben ist.

$$(34)\quad \begin{cases} \frac{i\alpha}{k}(g_2 + g_5 + g_8 t) + \left(\frac{2}{k} - \frac{\alpha^2}{k^3}\right)(g_1 + g_4 + g_7 t) \\ \quad - \frac{\alpha^2}{k^3} b(g_1 + g_4 - g_7 t) + \frac{\alpha^2 b}{k}(g_3 + g_6 + g_9 t) = 0, \\ i\beta\left\{\frac{1}{k}(g_2 + g_5 + g_8 t) + \frac{i\alpha}{k^2}(g_1 + g_4 + g_7 t)\right. \\ \quad \left. + b\frac{i\alpha}{k^2}(g_1 + g_4 - g_7 t) - b\frac{i\alpha}{k}(g_3 + g_6 + g_9 t)\right\} = 0, \\ -g_2 - g_5 + g_8 t - \frac{i\alpha}{k} b(g_1 + g_4 + g_7 t) \\ \quad + bi\alpha(g_3 + g_6 - g_9 t) + \frac{i\alpha}{k}(g_3 + g_6 + g_9 t) = 0. \end{cases}$$

Nach Vereinfachung ergibt sich:

$$(35)\qquad g_7 = -\frac{s-1}{st-1} g_1, \quad g_4 = -\frac{t-1}{st-1} g_1.$$

$$(36)\quad \begin{cases} g_2 + g_8 + g_5 s - 2l\frac{i\alpha}{k} g_4 s + li\alpha(g_3 + g_9 + g_6 s) = 0, \\ g_2 + g_8 - g_5 s \qquad\qquad + li\alpha(g_3 + g_9 - g_6 s) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + \frac{i\alpha}{k}(g_3 + g_9 + g_6 s) = 0, \\ g_2 + g_5 + g_8 t - 2b\frac{i\alpha}{k} g_7 t - bi\alpha(g_3 + g_6 + g_9 t) = 0, \\ -g_2 - g_5 + g_8 t \qquad\qquad + bi\alpha(g_3 + g_6 - g_9 t) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + \frac{i\alpha}{k}(g_3 + g_6 + g_9 t) = 0. \end{cases}$$

§ 11. Auflösung des Gleichungssystems (36).

Das System (36) läßt sich nicht weiter vereinfachen. Wenn man

$$(37)\qquad N = (st-1)^2 - 4k^2 st(l+b)^2$$

setzt, so erhält man nach einigen Rechnungen:

$$(38)\quad \begin{cases} g_5 = \frac{1}{N} g_2[st^2(2lk-1) + st(2lk-1)(2bk-1) \\ \qquad\qquad + t(2bk+1) + 4l^2k^2 st - 1] \\ \quad - \frac{2sti\alpha l}{kN} g_4[st(lk-1) + 2b^2k^2 + (lk+1)(2bk+1)] \\ \quad - \frac{2tbi\alpha}{kN} g_7[2l^2 stk^2 - bk - 1 + st(bk-1)(2lk-1)] \\ \quad + \frac{i\alpha kt}{N} g_3[2l^2 st - 2b^2 s(2lk-1) - 2l^2 s(2bk+1) - 2b^2], \end{cases}$$

$$(39)\quad \begin{cases} g_8 = \frac{1}{N} g_2[s^2t(2bk-1) + 4b^2k^2st + st(2lk-1) \\ \qquad (2bk-1) + s(2lk+1) - 1] \\ - \frac{2lsia}{kN} g_4[2stb^2k^2 + st(lk-1)(2bk-1) - lk - 1] \\ - \frac{2bstia}{kN} g_7[st(bk-1) + 2l^2k^2 + (bk+1)(2lk+1)] \\ - \frac{siak}{N} g_3[2stb^2 - 2tb^2(2lk+1) - 2tl^2(2bk-1) - 2l^2], \end{cases}$$

$$(40)\quad \begin{cases} g_6 = -\frac{2tk}{iaN} g_2[st + 2sk(l+b) - 1] \\ \qquad + \frac{2lst}{N} g_4[st - 2k(l+b) - 1] \\ + \frac{2bt}{N} g_7[2stk(l+b) - st + 1] - \frac{1}{N} g_3[t^2s(2lk+1) \\ - 4stb^2k^2 - st(2lk+1)(2bk+1) + t(2bk-1) + 1], \end{cases}$$

$$41)\quad \begin{cases} g_9 = \frac{2sk}{iaN} g_2[st - 1 + 2tk(l+b)] \\ \qquad - \frac{2ls}{N} g_4[2kst(b+l) - st + 1] \\ - \frac{2bst}{N} g_7[st - 2k(b+l) - 1] - \frac{1}{N} g_3[s^2t(2bk+1) \\ - 4stk^2l^2 - st(2lk+1)(2bk+1) + s(2lk-1) + 1]. \end{cases}$$

Nach (31), (32) ist endlich:

$$(42)\quad \begin{cases} \left[u^* + u^{**} + \frac{a^2}{6\mu} \frac{\partial}{\partial x}(p^* + p^{**})\right]_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{\frac{ia}{k}(g_5 + g_9)\right. \\ \left. + \left(\frac{2}{k} - \frac{a^2}{k^2}\right)(g_4 + g_7) + \frac{a^2}{3} \cdot \frac{a^2}{k}(g_4 + g_7 - kg_6 + kg_9)\right\} d\alpha\, d\beta. \end{cases}$$

Kapitel III.

Bewegung in der Mittelebene zwischen zwei parallelen Wänden.

§ 12. Berechnung der Widerstandsformel.

Es soll die in der Widerstandsformel (18) vorkommende unbekannte Konstante

$$\frac{3}{4}\frac{a}{c}(u_r)_0 + \frac{a^3}{8\mu c}\left(\frac{\partial p_r}{\partial x}\right)_0 = \frac{3}{4}\frac{a}{c}\left[u^* + u^{**} + \frac{a^2}{6\mu}\frac{\partial}{\partial x}(p^* + p^{**})\right]_0$$

berechnet werden. Die Funktionen u^*, p^* usw. werden durch (31) und (32) erklärt. In diesen Systemen treten g_5, g_9 usw.

auf, für welche die Ausdrücke in diesem Spezialfalle besonders einfach werden. In diesem Kapitel ist nämlich aus Symmetriegründen

$$b = l,\ s = t,\ g_5 = g_3,\ g_6 = -g_2,$$

und man kann in der ersten Annäherung $g_3 = 0$ setzen [vgl. § 8 und Gl. (30)]. Es ergibt sich aus (35) und (36):

$$(43)\quad \begin{cases} g_4 = -\dfrac{g_1}{s+1}, \quad g_6 = -\dfrac{2skg_2}{ia(s^2-4lks-1)} - \dfrac{2ls(s-1)g_1}{(s^2-4lks-1)(s+1)}, \\ g_8 = \dfrac{2lsk-s+1}{s^2-4lks-1}g_2 - \dfrac{2lia}{k}\cdot\dfrac{s\dfrac{s-1}{s+1}-lks}{s^2-4lks-1}g_1. \end{cases}$$

Wir bemerken zunächst, daß die Integralausdrücke (31) und (32) und alle ihre Ableitungen endlich und begrenzt sind, wenn der Punkt (x, y, z) sich zwischen den Wänden befindet, oder genauer, wenn $|z| < 2l$ ist. $u^* + u^{**}$, $v^* + v^{**}$ usw. sind regulär innerhalb der Flüssigkeit und erfüllen also auch diese an die erste zurückgeworfene Strömung gestellte Forderung (vgl. § 8).

Die Ausdrücke (43) sollen nun in (42) eingesetzt werden. Für g_1 und g_2 sind die Werte (30) geeignet. Es ergibt sich

$$\left[u^* + u^{**} + \frac{a^2}{6\mu}\frac{\partial}{\partial x}(p^* + p^{**})\right]_0 = -\frac{4c}{3l}A + \frac{4ca^2}{3l^3}B - \frac{4ca^4}{3l^5}C,$$

worin

$$(44)\quad \begin{cases} A = \dfrac{3l}{4\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \\ \qquad \left\{\left(\dfrac{2}{k} - \dfrac{\alpha^2}{k^3}\right)\dfrac{1}{s+1} - \dfrac{2l\alpha^2}{k^3}\cdot\dfrac{s\dfrac{s-1}{s+1}-lks}{s^2-4lks-1}\right\} d\alpha\, d\beta, \end{cases}$$

$$(45)\quad \begin{cases} B = \dfrac{l^3}{4\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{\alpha^2}{k}\cdot\frac{2lks-s+1}{s^2-4lks-1}\right. \\ \qquad \left. - \dfrac{\alpha^2}{k}\left[\dfrac{1}{s+1} - \dfrac{2lks(s-1)}{(s^2-4lks-1)(s+1)}\right]\right\} d\alpha\, d\beta, \end{cases}$$

$$(46)\quad C = \frac{l^5}{6\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\alpha^2 sk}{s^2-4lks-1}\, d\alpha\, d\beta.$$

Nach (18) und dem oben Gesagten erhalten wir dann die Widerstandsformel

$$W = \frac{6\pi\mu a v_0}{1 - \frac{a}{l}A + \frac{a^3}{l^3}B - \frac{a^5}{l^5}C}. \tag{47}$$

§ 13. Berechnung der Konstanten A, B, C.

Nach (22) und § 10 ist

$$k^2 = \alpha^2 + \beta^2, \quad s = e^{2kl}.$$

Ferner setzen wir:

$$k = \frac{x}{l}, \quad \alpha = \frac{x}{l}\cos\vartheta, \quad \beta = \frac{x}{l}\sin\vartheta, \tag{48}$$

wobei x eine neue Integrationsvariable ist, welche nicht mit der früher benutzten Koordinate x verwechselt werden darf. Wenn man die Koordinaten x und ϑ in (44) einsetzt und nach ϑ integriert, so ergibt sich:

$$A = \frac{3}{4}\int_0^\infty \left\{ \frac{3}{s+1} - 2xs\,\frac{\frac{s-1}{s+1} - x}{s^2 - 4xs - 1} \right\} dx.$$

Das Integral wird in zwei Teile zerlegt, von denen der erste sogleich ohne Schwierigkeit integriert wird.

$$\frac{3}{4}\int_0^\infty \frac{3}{s+1}\,dx = \frac{9}{8}\int_1^\infty \frac{ds}{s(s+1)} = \frac{9}{8}\left[\log\frac{s}{s+1}\right]_1^\infty$$
$$= \frac{9}{8}\log 2 = 0{,}77979\ldots$$

Der zweite Teil des Ausdruckes für A wird geschrieben:

$$\frac{3}{2}\int_0^\infty \frac{x - \frac{s-1}{s+1}}{s^2 - 4xs - 1}\,xs\,dx.$$

Der Integrand wurde für $x = 0;\ 0{,}2;\ 0{,}4\ldots;\ 3{,}0$ numerisch ausgerechnet und das Integral von 0 bis 3,0 mittels Simpsons und Cote's Regeln[1]) ermittelt. Für den Rest des obigen Integrals wurde die Abschätzung

---

1) J. Bertrand: Calcul intégral. Paris 1870. S. 331 ff. — E. Heine: Kugelfunktionen II. Berlin (in der 2. Aufl. [1881], S. 6).

$$\int_x^\infty (x - 1 + 2s^{-1})(1 + 4xs^{-1} + 16x^2 s^{-2}) s^{-1} x\, dx$$
$$= \frac{1}{2} x^2 s^{-1} + s^{-2}\left(x^3 - \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{8}x + \frac{3}{32}\right)$$
$$+ s^{-3}\left(\frac{8}{3}x^4 - \frac{8}{9}x^3 + \frac{8}{9}x^2 + \ldots\right)$$

angewandt. Ich habe für das ganze Integral den Wert $0{,}149_{57}$ erhalten und 0. Emersleben $0{,}149_{55}$ [vgl. die Tabelle unten, wo der betreffende Integrand mit $\varphi_1(x)$ bezeichnet ist]. Es ergibt sich also:

$$A = 0{,}77979\ldots + \tfrac{3}{2} \cdot 0{,}149_{56} = 1{,}004_1.$$

B berechnet man auf dieselbe Weise. Wenn man den Variablenaustausch (48) in (45) ausführt und nach ϑ integriert findet man

$$B = \frac{1}{4}\int_0^\infty \frac{(4x-1)s^2 + 1}{(s^2 - 4xs - 1)(s+1)}\, x^2\, dx - \frac{1}{4}\int_0^\infty \frac{x^2\, dx}{s+1}$$
$$= \int_0^\infty \frac{s(s-1)x^2\, dx}{(s^2 - 4xs - 1)(s+1)} - \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{x^2\, dx}{s+1}.$$

Das letzte Integral läßt sich auf die folgende Weise berechnen:

$$\int_0^\infty \frac{x^2\, dx}{s+1} = \int_0^\infty x^2(e^{-2x} - e^{-4x} + e^{-6x} - \ldots)\, dx$$
$$= 2\left(\frac{1}{2^3} - \frac{1}{4^3} + \frac{1}{6^3} - \ldots\right)$$
$$= \frac{1}{4}\left(\frac{1}{1^3} - \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} - \frac{1}{4^3} + \ldots\right) = \frac{s_3}{4} - \frac{2}{4 \cdot 8} s_3 = \frac{3}{16} s_3,$$

wobei

$$s_3 = \frac{1}{1^3} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \ldots = 1{,}20205\ldots$$

ist.[1]) Man findet also:

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{x^2\, dx}{s+1} = 0{,}11269\ldots$$

Für das erste Integral im letzten Ausdrucke für B habe ich den Wert $0{,}530_6$ und Emersleben $0{,}530_5$ gefunden [vgl. die folgende Tabelle, wo der betreffende Integrand mit $\varphi_2(x)$

1) E. E. Kummer, Journ. f. Math. 16, S. 211. 1837.

Tabelle 1.

x	$\varphi_1(x)$	$\varphi_2(x)$	$\varphi_3(x)$
0,0	0	0	0
0,2	0,02441	0,0736	0,0746
0,4	0,04552	0,138	0,1452
0,6	0,06103	0,187	0,209
0,8	0,07012	0,219	0,264
1,0	0,07327	0,234	0,307
1,2	0,07169	0,235	0,338
1,4	0,06681	0,225	0,356
1,6	0,05999	0,208	0,363
1,8	0,05229	0,188	0,358
2,0	0,04448	0,165	0,343
2,2	0,03708	0,143	0,322
2,4	0,03038	0,121	0,296
2,6	0,02451	0,102	0,267
2,8	0,01952	0,084	0,237
3,0	0,01537	0,069	0,207

bezeichnet wird]. Es wurde für die Berechnung des Integrals von 3 bis ∞ die Gleichung

$$\int_x^\infty x^3 s^{-1}(1-s^{-1})(1+4xs^{-1}+16x^2s^{-2})(1-s^{-1})\,dx$$
$$= s^{-1}\left(\frac{1}{2}x^3+\frac{3}{4}x^2+\frac{3}{4}x+\frac{3}{8}\right)$$
$$+ s^{-2}\left(x^4+\frac{1}{2}x^3+\frac{3}{8}x^2+\frac{3}{16}x+\frac{3}{64}\right)$$
$$+ s^{-3}\left(\frac{8}{3}x^5+\frac{8}{9}x^4+\ldots\right)$$

angewandt.

Es ergibt sich also $B = 0{,}417_9$.

Wenn man den Ausdruck für C vereinfacht, findet man

$$C = \frac{1}{6}\int_0^\infty \frac{x^4 s}{s^3-4xs-1}\,dx.$$

Für die Berechnung dieses Integrals zwischen den Grenzen 3 und ∞ wendet man die Abschätzung

$$\int_x^\infty x^4 s^{-1}(1+4xs^{-1}+16x^2s^{-2})\,dx$$
$$= s^{-1}\left(\frac{1}{2}x^4+x^3+\frac{3}{2}x^2+\frac{3}{2}x+\frac{3}{4}\right)$$
$$+ s^{-2}\left(x^5+\frac{5}{4}x^4+\frac{5}{4}x^3+\frac{15}{16}x^2+\frac{15}{32}x+\frac{15}{128}\right)$$
$$+ s^{-3}\left(\frac{8}{3}x^6+\frac{8}{3}x^5+\ldots\right)$$

an. Für das Integral habe ich den Wert $1{,}01_8$ gefunden und Emersleben $1{,}01_{16}$. Es ergibt sich also $C = 0{,}168\,s$.

Wenn man die gefundenen Werte von A, B, C in (47) einsetzt, so entsteht die Widerstandsformel

$$(49) \qquad W = \frac{6\pi\mu a u_0}{1 - 1{,}004 \cdot \frac{a}{l} + 0{,}418 \cdot \frac{a^3}{l^3} - 0{,}169 \cdot \frac{a^5}{l^5}}.$$

Für die Berechnung dreier Integrale wurden, wie oben erwähnt, numerische Methoden angewandt. Die entsprechenden Integranden sind

$$\varphi_1(x) = \frac{x - \frac{s-1}{s+1}}{s^2 - 4xs - 1}\, x s,$$

$$\varphi_2(x) = \frac{x^3 s(s-1)}{(s^2 - 4xs - 1)(s+1)}, \qquad \varphi_3(x) = \frac{x^4 s}{s^2 - 4xs - 1}.$$

In der vorstehenden Tabelle sind die von Emersleben berechneten Werte von φ_1 und die von mir berechneten von φ_2, φ_3 abgedruckt.

§ 14. Vergleich mit Westgrens Messungen.

Westgren[1]) beobachtete das Fallen kleiner Kugeln von Mastix oder Gummigutt in Wasser, welches zwischen zwei ebenen Wänden eingeschlossen war. Die Wände waren während der Beobachtungen annähernd vertikal und der gegenseitige Abstand, welcher mit $2l$ bezeichnet wurde, oben größer als unten. Es wurde die Zeit z gemessen, welche eine Kugel brauchte, um eine gewisse Strecke b zu fallen. b war stets gleich lang und die entsprechende Fallzeit wurde in verschiedenen Teilen des Gefäßes gemessen. Die zu einer und derselben Kugel gehörigen Fallzeiten, welche in der Mitte zwischen den Ebenen gemessen waren, wurden nebst den entsprechenden Wandabständen in einer Tabelle zusammengestellt. Aus Beobachtungen auf neun Kugeln erhielt er also neun Tabellen. Nun wollen wir diese Tabellen mit der Widerstandsformel (49) vergleichen.

Die Schwere der Kugel, in Wasser gewogen, mag S sein. Da die Fallgeschwindigkeit u_0 gleich b/z ist, und da der Widerstand gleich S sein muß, so ergibt sich aus (49):

$$z\left(1 - 1{,}004\,\frac{a}{l} + 0{,}418\,\frac{a^3}{l^3} - 0{,}169\,\frac{a^5}{l^5}\right) = \frac{6\pi\mu a b}{S}.$$

1) A. Westgren, a. a. O.

Tabelle 2.

Zu Westgrens Tabelle Nr.								
8			9			10		
a/l	z	z_0	a/l	z	z_0	a/l	z	z_0
0,063	18,8	17,6	0,068	14,0	13,0			
0,067	18,8	17,5	0,074	14,0	12,9			
0,042	19,0	17,4	0,086	14,4	13,1	0,103	9,2	8,3
0,046	19,0	17,3	0,097	14,4	13,0	0,109	9,4	8,4
0,105	19,2	17,2	0,113	14,8	13,1	0,12	9,6	8,4
0,114	19,6	17,4	0,13	15,0	13,1	0,14	9,8	8,4
0,17	20,6	17,1	0,17	15,8	13,1	0,16	10,2	8,6
0,17	20,4	16,9	0,18	16,0	13,2	0,18	10,2	8,4
0,21	22,0	17,4	0,23	16,8	13,0	0,25	11,0	8,3
0,25	22,0	16,6	0,27	17,4	12,8	0,26	11,0	8,2
0,29	24,6	17,7	0,31	19,2	13,4	0,35	12,4	8,2
0,36	25,8	16,9	0,38	21,0	13,4	0,38	13,0	8,4
0,43	29,8	17,9	0,51	27,0	14,4	0,44	13,8	8,2
0,52	33,2	17,7	0,71	36,2	14,8	0,58	19,0	9,3
0,65	40,0	17,6	0,71	36,4	14,9	0,60	18,8	8,9
0,69	43,4	18,2						

Das rechte Glied stellt die Fallzeit z_0 dar, wenn keine Wände da sind und soll daher für eine und dieselbe Kugel konstant bleiben. Jede Westgrensche Tabelle entspricht, wie oben gesagt, einer einzigen Kugel und für jede Beobachtung kann z_0 leicht berechnet werden. Wenn alles richtig ist, soll z_0 für jede Westgrensche Tabelle konstant ausfallen.

In Tabelle 2 sind drei Werte von z, welche aus drei von Westgrens Tabellen genommen sind, mit den aus denselben Tabellen berechneten a/l und n_0 zusammengestellt.

Man sieht, daß, wenn $a/l < 0{,}3$, alles sehr gut stimmt. Für größere Werte von a/l bekommt man meistens ein wenig zu hohe Werte für z_0. Dasselbe Ergebnis erhält man auch aus den sechs übrigen Tabellen von Westgren.

Für die Abweichung am Ende jeder Tabelle kann man sich verschiedene Ursachen denken. Für die Ermittlung des wirklichen Sachverhalts wären weitere Versuche erwünscht.

Ergebnis.

Eine kleine starre Kugel erfährt, wenn sie sich in der Mitte zwischen zwei parallelen ebenen Wänden parallel zu diesen bewegt, den Widerstand

$$W = \frac{6\pi\mu a u_0}{1 - 1{,}004\frac{a}{l} + 0{,}418\frac{a^3}{l^3} - 0{,}169\frac{a^5}{l^5}}.$$

Hierbei ist

a der Halbmesser der Kugel,
u_0 die Geschwindigkeit der Kugel,
μ die Zähigkeit,
$2l$ der Abstand zwischen den Wänden.

Wenn die in § 3 erklärte Bedeutung von σ beibehalten wird, können die Voraussetzungen für die Gültigkeit des obigen Widerstandsgesetzes vermutlich[1]) auf die folgende Weise formuliert werden:

1. $\sigma a \cdot \sigma l$ und $(a/l)^6$ können gegen 1 vernachlässigt werden.
2. Die Teilchen (Moleküle oder Molekülkomplexe) der Flüssigkeit sind im Verhältnis zur Kugel sehr klein.
3. Die ebenen Wände und die Kugeloberfläche sind die einzigen Begrenzungen der Flüssigkeit.
4. Zwischen Kugel und Flüssigkeit oder Wand und Flüssigkeit findet kein Gleiten statt.

Uppsala, 6. Februar 1922.

---

1) Vgl. die analogen Verhältnisse, wenn die Flüssigkeit von nur einer Wand begrenzt ist! Diese wurden in meiner Dissertation genau berechnet (S. 112—116). Das Wort „vermutlich" bezieht sich auf die Bedingung 1.

(Eingegangen 22. Februar 1922.)

3. *Die Zahl der von sehr schwachen Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen; von J. Herweg und G. Mie.*

Im Jahre 1915 hat Hr. Erich Hoepner in d. Zeitschr.[1]) über eine Zählung der von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen berichtet, die er auf die Anregung des einen von uns ausgeführt hatte. Bei dieser Zählung hatte sich das sonderbare Ergebnis herausgestellt, daß die Zahl der von äußerst schwachen Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen im Verhältnis zur Intensität kleiner war als das bei stärkerer Röntgenstrahlung gefundene Verhältnis. Eine Nachprüfung zeigte uns indessen, daß dieses Ergebnis auf irgendeinem Versehen Hrn. Hoepners beruhen müsse, denn so oft wir auch die Zählung wiederholten, konnten wir niemals eine Abnahme des Verhältnisses feststellen. Wir haben deswegen die Zählung noch einmal ausgeführt, wobei wir den Abstand der bestrahlten Metallplatte von der Antikathode der Röntgenlampe in den Grenzen 1—20 m änderten.

Die Versuche sind noch im Greifswalder Institut ausgeführt, und zwar mit demselben Auffangegefäß, das Hr. Hoepner benutzt und in Fig. 1 seiner Arbeit (a. a. O. S. 578) dargestellt hat, aber mit der von ihm nur einmal gelegentlich benutzten Aluminiumscheibe (a. a. O. S. 597). Die Versuchsanordnung änderten wir insofern, als wir nicht, wie Hr. Hoepner, die kleinen Stöße, die man nur mit dem Elektrometer beobachten kann, benutzten, sondern die sehr viel stärkeren, welche man leicht bei einer geringen Erhöhung der angelegten Spannung bekommt. Wir registrierten sie mit Hilfe eines Edelmannschen Saitengalvanometers, dessen Saite in bekannter Weise auf einen schmalen Schlitz projiziert wurde, hinter welchem ein

1) E. Hoepner, Ann. d. Phys. 46. S. 577. 1915.

photographischer Film vorbeilief. Die von uns benutzten stärkeren Stromstöße sind mit dem identisch, was man gewöhnlich „Spitzenentladungen" nennt. Man kann diese Entladungen mit gut ausgeruhtem Auge direkt an einer schwachen Leuchterscheinung im verdünnten Gas beobachten. Das Licht unterscheidet sich von dem der regelrechten Glimmentladung, welche erst bei höheren Spannungen einsetzt, ganz auffallend dadurch, daß es keine Spur von irgendwelchen Schichten zeigt. Hr. E. Reiche hat diese eigentümlichen, immer stoßweise erfolgenden Entladungen, welche bei Spannungen unterhalb der eigentlichen Glimmentladungsspannung auftreten, später[1]) im Greifswalder Institut genauer untersucht. Die Benutzung der „Spitzenentladungen" bietet zwei Vorteile: Erstens kann man die angelegte Spannung innerhalb ziemlich weiter Grenzen, mindestens um einige Volt variieren, während Hr. Hoepner die Spannung bis auf Zehntelvolt genau regulieren mußte (a. a. O. S. 580), zweitens kann man durch Benutzung des Saitengalvanometers größere Stoßzahlen registrieren, als es mit dem Quadrantenelektrometer möglich ist.

Wenn man die Methode der Spitzenentladung, wie wir es getan haben, bei niedrigen Gasdrucken anwendet, kann man aber leicht dadurch Fehler bekommen, daß bei nicht genügend hoher Spannung Entladungen ausfallen. Wie nämlich Hr. E. Reiche in seiner eben erwähnten Arbeit (a. a. O. S. 119ff.) gezeigt hat, bekommt man auch bei reichlicher Ionisierung, wenn man weit genug unter der Spannung der Glimmentladung bleibt, nur wenig Stöße in der Minute und ihre Zahl steigt von Volt zu Volt mehr und mehr an. Man darf also nur dann erwarten, daß jedes von den Röntgenstrahlen ausgelöste Elektron wirklich einen Stoß hervorbringt, wenn die angelegte Spannung nicht zu weit unter der eigentlichen Entladungsspannung liegt und wenn man bei einer Änderung der Spannung um einige Volt unter sonst unveränderten Verhältnissen immer dieselbe Zahl von Stößen bekommt. Wir machten hierüber zunächst einige Vorversuche bei einem Druck, der etwas größer war als 1 cm Quecksilber. Unmittelbar vor dem Auffangegefäß war eine Bleiblende angebracht mit einer kreisförmigen Öffnung von 8 mm Durchmesser. Die Entfernung der Röntgenlampe von der Bleiblende betrug 10 m. Wir gingen zunächst

1) E. Reiche, Ann. d. Phys. 52. S. 109. 1917.

mit der Spannung so hoch wie möglich herauf, d. h. bis dicht unter die Spannung, bei der Glimmentladung einsetzte, und gingen dann im Verlauf der Versuche stufenweise um 2 Volt und um 4 Volt herunter. Die Spannung der Röntgenlampe wurde mit einer nebengeschalteten Funkenstrecke von Zeit zu Zeit gemessen, der Strom ab und zu an einem kleinen Drehspuleninstrument abgelesen.

Blende 8 mm. Entfernung 10 m.

Zeit	4h 11′	12′	13′	14′	15′	18′	19′	20′	22′	23′	24′	25′	26′	27′	28′
Spannung . .	Höchste Spannung					2 Volt weniger			4 Volt weniger						
Stöße pro Min.	57	48	43	43	44	45	54	45	46	40	40	41	43	35	37
Funkenlänge	36 mm		36 mm											36 mm	
Galvanometer	13,5	13,0				13,0			13,0						

Die Verminderung der Spannung um 2 Volt zieht noch keine Verminderung der Zahl der Stöße nach sich, geht man aber um 4 Volt herunter, so wird die Zahl der Stöße durchschnittlich doch schon etwas kleiner. Bei den drei verschiedenen Spannungen ist die Zahl der Stöße pro Minute im Mittel: 47; 48; 40. Nun wiederholten wir dieselben Versuche mit einer Blende von 6 mm Durchmesser.

Blende 6 mm. Entfernung 10 m.

Zeit	4h 33′	34′	35′	36′	37′	39′	40′	41′	42′	43′	46′	47′	48′	49′	50′
Spannung . .	Höchste Spannung					2 Volt weniger					4 Volt weniger				
Stöße pro Min.	23	23	34	29	32	30	27	30	26	24	19	36	31	29	20
Funkenlänge														38 mm	
Galvanometer	12,7					13,0								12,2	

In diesem Falle ergibt sich bei jeder der drei Spannungen im Durchschnitt fast dieselbe Stoßzahl in der Minute, nämlich: 28; 27,4; 27.

Man sieht also, daß das Ausfallen von Stößen bei zu kleiner angelegter Spannung erst bei größeren Stoßzahlen bemerkbar wird.

Ohne Röntgenstrahlen bekommt man durchschnittlich in jeder Minute einen Stoß. Demnach ist die Zahl der ausgelösten Elektronen bei Verwendung der 8 mm-Blende gleich 46,5, bei der 6 mm-Blende 26,5. Diese beiden Zahlen verhalten sich in der Tat fast genau so wie die Flächen der beiden Blenden 0,50 : 0,282.

Wir untersuchten weiter, ob die Zahl der beobachteten Stöße vom Druck abhinge. Bei den Drucken 13,5 mm und

8,5 mm ergaben sich unter sonst gleichen Umständen gleiche Stoßzahlen. Ging man aber mit dem Druck noch weiter herunter, auf 8 mm, so stellten sich Schwierigkeiten ein. Es traten dann außerordentlich leicht flackernde Glimmentladungen auf, und sobald man, um sie zu vermeiden, mit der Spannung nur ganz wenig herunterging, ergaben sich zu kleine Stoßzahlen. Man kann allgemein sagen, daß der brauchbare Bereich der Spannungen um so breiter ist, je höher der Gasdruck. Wir blieben bei unseren definitiven Versuchen deswegen immer über 10 mm Hg, vielleicht wäre es besser gewesen, auf mehrere Zentimeter hinauf zu gehen, doch reichte dann die uns verfügbare Spannung von 1000 Volt nicht mehr ganz aus.

Für die Spannung der Röntgenlampe haben wir folgende Tabelle:

Funkenlänge	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40 mm
Spannung	57	58	59	59	60	61	61	62	62	63	64 KV.

Der Ausschlag des Galvanometers war der Stromstärke proportional, und zwar entsprach ein Ausschlag von 13,0 Skalenteilen der Stromstärke 10^{-4} Amp. Berechnen wir die Zahl der Stöße pro Quadratzentimeter und pro Sekunde, so ergeben die beiden für die Entfernung 10 m gefundenen Zahlen 46,5 und 26,5 umgerechnet: 1,55 und 1,57. Die Spannung war 61 KV., der Strom 0,1 mA. Nehmen wir an, was freilich nicht ganz richtig sein wird, die Intensität der Röntgenstrahlen sei dem zugeführten Effekt proportional und rechnen wir den Mittelwert der Stoßzahlen 1,56 noch um auf 60 KV. und 0,1 mA., so bekommen wir:

$$n = 1{,}53.$$

Diese Zahl n wollen wir die reduzierte Stoßzahl nennen. Hr. Hoepner hat die Reduktionsrechnung für 65 KV. und 0,1 mA. gemacht, er würde also $n = 1{,}66$ rechnen.

Die weiteren Versuche wurden alle mit der Blende 8 mm ausgeführt. Wir fingen an mit der Entfernung 10 m, gingen dann auf 15 m und auf 20 m. In der Entfernung 20 m machten wir verhältnismäßig viele Zählungen, nämlich 16 Min., weil die kleine Zahl der Stöße verhältnismäßig sehr starke Schwankungen aufweist. Dann gingen wir auf 15 m und 10 m zurück. Zwischendurch wurde auch die Zahl der Stöße ohne

Röntgenbestrahlung festgestellt, es ergab sich ganz wie früher durchschnittlich 1 Stoß in der Minute. Nach der Subtraktion von 1 ergibt sich als mittlerer Wert der

Stoßzahl pro Min.	in der Entfernung	Spannung	Strom
29,3	10 m	59 KV.	0,055 mA.
12,2	15 „	59 „	0,052 „
5,7	20 „	59 „	0,051 „

Reduziert auf 1 qcm, 1 Sek., 60 KV., 0,1 mA. ist:

in der Entfernung	10 m	15 m	20 m
die Zahl der Stöße	1,80	0,80	0,38

Vergleicht man die beiden an zwei verschiedenen Tagen für 10 m gefundenen Werte: 1,53 und 1,80 miteinander, so sieht man, daß die von uns gemachte Annahme, nach welcher die Intensität der Röntgenstrahlung dem der Röhre zugeführten Effekt proportional sein soll, nicht richtig sein kann. Die Spannung war in beiden Versuchsreihen wenig verschieden, dagegen war die Stromstärke in der ersten Versuchsreihe: 0,1 mA., in der zweiten: 0,055 mA. Offenbar ist der Nutzeffekt der Röhre bei der größeren Stromstärke etwas schlechter gewesen als bei der kleineren. Da während der zweiten Versuchsreihe der Strom nur wenig geschwankt hat, ist es erlaubt, die Röntgenstrahlenintensität hier dem zugeführten Effekt proportional zu setzen, und wir werden deshalb im folgenden mit den auf 60 KV. und 0,1 mA. reduzierten Elektronenzahlen rechnen.

Kurz darauf haben wir noch Versuche bei kleineren Entfernungen: 1 m; 1,5 m; 2 m, angestellt. Dabei wurde dieselbe Blende mit 8 mm Öffnung benutzt. Um nicht zu viele Stöße zu bekommen, wurde in den Weg der Röntgenstrahlen ein rotierender Sektor eingeschaltet, eine Kreisscheibe aus dickem Bleiblech, die auf der Achse eines kleinen Elektromotors saß. Die Scheibe hatte in der Nähe des Randes einen Schlitz von 3 mm Breite, die Entfernung der Stelle, wo die Röntgenstrahlen zu der 8 mm-Blende hindurchgingen, von der Rotationsachse betrug 65 mm. Daraus ergibt sich, daß die Zeitdauer der Röntgenbestrahlung durch den rotierenden Sektor auf den Bruchteil $3 : 130\,\pi = 0{,}735 \cdot 10^{-2}$ herabgesetzt wird. Die Versuche begannen bei 1 m Entfernung, darauf gingen wir auf

1,5 m und 2 m. Nachdem wir bei der Entfernung 2 m 10 Min. lang registriert hatten, gingen wir noch einmal auf 1,5 m und 1 m zurück. Zwischendurch wurde mehrmals die Zahl der Stöße ohne Röntgenstrahlen bestimmt, sie betrug wieder 1 in einer Minute. Nach Subtraktion von 1 ergibt sich als mittlerer Wert der

Stoßzahl pro Min.	in der Entfernung	Spannung	Strom
19,1	1,0 m	60 KV.	0,0485 mA.
10,8	1,5 „	61 „	0,049 „
6,9	2,0 „	61 „	0,0515 „

Reduziert auf 1 qcm, 1 Sek., 60 KV., 0,1 mA. ist:

in der Entfernung	1 m	1,5 m	2 m
die Zahl der Stöße	180	98,3	59,8

Wir stellen die gefundenen Resultate in einer Tabelle zusammen. In der ersten Kolonne steht die Entfernung l von der Röntgenröhre in Metern, in der zweiten die dazu gehörende reduzierte Zahl der emittierten Elektronen n, in der dritten diese Zahl multipliziert mit dem Quadrat der Entfernung, wobei als Einheit 10 m genommen ist, also $n \cdot l^2/100$. Die in der dritten Kolonne stehenden Zahlen nehmen mit wachsender Entfernung ab, weil die Röntgenstrahlen in der Luft absorbiert werden. Man kann den Absorptionskoeffizienten für 1 m auf etwa 0,03 schätzen, diese Zahl läßt sich mit den von Hrn. Hoepner angestellten Messungen (a. a. O. S. 597) sehr wohl vereinigen. In der vierten Kolonne ist das Produkt $2{,}45 \cdot e^{-0{,}03 \cdot l}$ aufgeführt. Die Zahlen der vierten Kolonne stimmen mit denen der dritten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Daß die Zahl für 1 m zu klein gefunden worden ist, kann seinen Grund darin haben, daß die Spannung beim Zählen vielleicht nicht hoch genug war. Wir haben oben gesehen, daß dadurch leicht Abweichungen von dieser Größe entstehen können.

Entfernung: l	Red. Zahl d. Stöße: n	$n \cdot \frac{l^2}{100}$	$2{,}45 \cdot e^{-0{,}03 \cdot l}$
1,0 m	180	1,80	2,38
1,5 „	98,3	2,21	2,34
2,0 „	59,8	2,35	2,31
10 „	1,80	1,80	1,84
15 „	0,80	1,80	1,56
20 „	0,38	1,52	1,35

Vergleichen wir unsere Zahlen mit denen, welche Hr. Hoepner in den Entfernungen 6,9 m und 12,3 m gefunden hat, so sind unsere Zahlen ungefähr halb so groß, wie die Hoepnerschen. Das muß auch so sein, weil wir an Stelle der Platinscheibe eine Aluminiumscheibe benutzt haben.[1]) Erst bei den größeren Entfernungen sind Hrn. Hoepners Zählungen fehlerhaft geworden.

Das Resultat unserer Untersuchung ist:

Die Zahl der von einer Metallscheibe durch Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen ist auch bei den allergeringsten Intensitäten, wenn aus der Fläche 1 qcm während einer Minute nur wenige Elektronen emittiert werden, stets der Intensität der Röntgenstrahlen proportional.

Dieses Resultat beweist, daß entsprechend den Vorstellungen der modernen Quantentheorie, die Absorption der Strahlung selbst bei den schwächsten Intensitäten, wenn in 1 Sek. durch 1 qcm nur noch wenige Energiequanten hindurchgehen, doch stets quantenhaft erfolgt.

Praktisch kann man das Resultat vielleicht verwerten, um eine Methode der absoluten Intensitätsmessung ganz schwacher Röntgenstrahlen auszuarbeiten. Wenn man aus der Lenardschen Schrift „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten" (Heidelberg 1918) die Daten über die Absorption der ausgelösten Elektronen in dem Metall der Scheibe entnimmt, kann man aus der Zahl der austretenden Elektronen berechnen, wieviel in einer Schicht von bestimmter Dicke überhaupt ausgelöst worden sind, oder mit anderen Worten, wieviel Energiequanten von der Röntgenstrahlung in dieser Schicht absorbiert sind. Man muß nun noch den Absorptionskoeffizienten des Metalls für die betreffende Wellenlänge kennen, dann kann man die Intensität der Strahlung selber absolut berechnen.

Halle a. S., Physikalisches Institut. April 1922.

---

1) Vgl. E. Hoepner, a. a. O. S. 598.

(Eingegangen 26. April 1922.)

4. *Der Temperaturkoeffizient der magnetischen Doppelbrechung;* *von G. Szivessy.*

Inhalt: *I. Einleitung.* § 1. Ziel der Untersuchung. § 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung nach der molekularen Orientierungstheorie. § 3. Bisherige Beobachtungen. — *II. Versuchsanordnung.* § 4. Optischer Teil der Versuchsanordnung. § 5. Magnetfeld und Flüssigkeitstrog. § 6. Herstellung konstanter Temperaturen und ihre Messung. § 7. Gang einer Messung; Bestimmung von Brechungsindex und Dichte. — *III. Ergebnisse.* § 8. Allgemeines über die Messungsergebnisse. § 9. Nitrobenzol. § 10. Chlorbenzol. § 11. Brombenzol. § 12. Pseudocumol. § 13. α-Bromnaphthalin. § 14. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

§ 1. *Ziel der Untersuchung.* Cotton und Mouton[1]) verdankt man den Nachweis, daß reine diamagnetische Flüssigkeiten in einem Magnetfelde doppelbrechend werden wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen Achsenrichtung in die Feldrichtung zu liegen kommt. Durchsetzt also ein linear polarisierter Lichtstrahl eine solche, in einem Magnetfelde befindliche Flüssigkeit normal zur Feldrichtung und ist seine Polarisationsebene gegen die Feldrichtung geneigt, so tritt er elliptisch polarisiert aus. Bedeutet l die Länge der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht und H die Stärke des Magnetfeldes, so besteht nach den Beobachtungen von Cotton und Mouton[2]) für die relative Verzögerung Ψ zwischen außerordentlicher und ordentlicher Welle die Beziehung

$$\Psi = C l H^2. \tag{1}$$

Der Proportionalitätsfaktor C hängt von der Natur der Flüssigkeit, ihrer Temperatur, sowie von der Wellenlänge der

1) A. Cotton u. H. Mouton, C. R. 145. S. 229. 1907.

2) A. Cotton, H. Mouton u. P. Weiß, C. R. 145. S. 870. 1907; A. Cotton u. H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) 19. S. 169. 1910.

Strahlung ab; wird Ψ in Wellenlängen, l in cm und H in Gauß ausgedrückt, so heißt C die *Cotton-Moutonsche Konstante.*

Die magnetische Doppelbrechung gehorcht also einem ganz ähnlichen Gesetz wie der elektrooptische Kerreffekt, denn für diesen gilt bekanntlich

$$\Psi = B l E^2,$$

wo Ψ und l dieselbe Bedeutung haben wie vorhin, E die äußere elektrische Feldstärke und B die *Kerrsche Konstante* ist.

Zur Erklärung beider Arten künstlicher Doppelbrechung pflegt man anzunehmen[1]), daß die einzelnen Moleküle der isotropen Flüssigkeit in optischer, elektrischer und magnetischer Hinsicht anisotrop, aber ganz regellos gelagert sind; durch die Wirkung des äußeren (magnetischen oder elektrischen) Feldes erhalten sie jedoch eine teilweise Orientierung, wobei die Wärmebewegung hemmend entgegenwirkt. Diese Vorstellung wurde von Langevin[2]) mit den Methoden der statistischen Mechanik quantitativ ausgearbeitet unter der Annahme, daß die Moleküle anisotrop gebundene Oszillatoren sind, die durch die Einwirkung des äußeren Feldes ein Moment und dadurch eine Ausrichtung erhalten.

Für den elektrooptischen Kerreffekt hat später Born[3]) die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie unter der Annahme erweitert, daß die Moleküle der Flüssigkeit von vornherein Debyesche elektrische Momente besitzen. Die Beeinflussung dieser fertigen Momente durch die äußeren Felder der umgebenden Moleküle, die bei Born unberücksichtigt blieb, ist neuerdings von Gans[4]) untersucht worden.

Jede dieser verschiedenen Formen der molekularen Orientierungstheorie führt beim elektrooptischen Kerreffekt zu einem anderen Gesetz für die *Temperaturabhängigkeit der Kerrschen Konstante.* In mittleren Temperaturbereichen wird die Langevinsche Theorie zwar von den Beobachtungen be-

1) A. Cotton u. H. Mouton, C. R. 147. S. 193. 1908; 150. S. 774. 1910; Ann. chim. phys. 19. S. 153. 1910; 20, S. 194. 1910.

2) P. Langevin, C. R. 151. S. 475. 1910; Le Radium 7. S. 249. 1910.

3) M. Born, Ann. d. Phys. 55. S. 215. 1918.

4) R. Gans, Ann. d. Phys. 64. S. 481. 1921.

stätigt, wie die Messungen von Bergholm[1]) und mir[2]) gezeigt haben; aber mit den Ergebnissen der Untersuchungen, die von Lyon und Wolfram[3]) bei tiefen, von Bergholm[4]) bei höheren Temperaturen angestellt wurden, ist weder die Langevinsche, noch die Bornsche Theorie vereinbar, und es scheint, daß sie in ihren Einzelheiten auch von der Gansschen Theorie nicht richtig wiedergegeben werden.[5])

Bei der magnetischen Doppelbrechung sind die Folgerungen, die sich aus der Langevinschen molekularen Orientierungstheorie für die *Temperaturabhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstante* ergeben, bisher noch nicht nachgeprüft worden; die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen.

§ 2. *Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung nach der molekularen Orientierungstheorie.* Nimmt man an, daß die anisotropen Moleküle rhombische Symmetrie besitzen[6]), und berücksichtigt man ferner, daß die magnetische Suszeptibilität bei diamagnetischen Flüssigkeiten verschwindend klein ist, daher das innere Feld gleich dem äußeren gesetzt werden darf, so ergibt die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie für die Cotton-Moutonsche Konstante den Ausdruck[7])

$$(2) \qquad C = \frac{\varkappa (n^2 - 1)(n^2 + 2)}{20 R \lambda \vartheta z n} (\tau_{12}\tau_{12}' + \tau_{23}\tau_{23}' + \tau_{31}\tau_{31}').$$

Hierbei bedeutet n den Brechungsindex der ursprünglich isotropen Flüssigkeit, $\varkappa$ ihre Suszeptibilität, z die Anzahl der Grammoleküle pro Volumeinheit, R die auf ein Grammolekül bezogene Gaskonstante ($R = 8{,}31 \cdot 10^7$), ϑ die absolute Temperatur und λ die Wellenlänge der auffallenden Strahlung.

---

1) C. Bergholm, Ann. d. Phys. 51. S. 414. 1916.

2) G. Szivessy, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 30. 1920.

3) N. Lyon und F. Wolfram, Ann. d. Phys. 63. S. 739. 1020.

4) C. Bergholm, Ann. d. Phys. 65. S. 128. 1921.

5) Vgl. hierzu P. Lertes, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 257. 1921; 8. S. 72. 1921; N. Lyon, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 64. 1921; C. Bergholm, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 68. 1921.

6) W. Voigt, Gött. Nachr., Math. phys. Kl. S. 577. 1912; A. Enderle, Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten. Dissertation. Freiburg i. B., 1912.

7) A. Enderle, a. a. O., § 6, Gl. (40).

Für die Größen τ, τ' ist zu setzen:

$$\tau_{12} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2 + \mu_3}, \quad \tau_{23} = \frac{\mu_2 - \mu_3}{\mu_1 + \mu_2 + \mu_3}, \quad \tau_{31} = \frac{\mu_3 - \mu_1}{\mu_1 + \mu_2 + \mu_3},$$

$$\tau_{12}' = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}, \quad \tau_{23}' = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}, \quad \tau_{31}' = \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3};$$

durch die Parameter μ_1, μ_2, μ_3 wird die magnetische, durch die (von der Wellenlänge der Strahlung abhängenden) Parameter σ_1, σ_2, σ_3 die optische Anisotropie des einzelnen rhombisch-symmetrischen Moleküls bedingt. Bezeichnet man mit N die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, so gelten die weiteren Beziehungen

$$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \frac{3\pi}{N}, \quad \sigma_1 + \sigma_2 + \varrho_3 = \frac{9}{4\pi N} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Berücksichtigt man ferner, daß

$$z = \frac{\delta}{M}$$

gesetzt werden kann, falls δ die Dichte, M das Molekulargewicht der Flüssigkeit bedeutet, so ergibt sich für C aus (2) folgender Ausdruck:

$$C = \frac{\pi M N^2 (n^2 + 2^2)}{135 R \lambda \vartheta \delta n} \left\{ (\mu_1 - \mu_2)(\sigma_1 - \sigma_2) + \ldots \right\}.$$

Da zwischen N und δ Proportionalität besteht, so läßt sich hierfür auch schreiben:

$$C = \varrho \frac{\delta (n^2 + 2)^2}{\lambda \vartheta n} \left\{ (\mu_1 - \mu_2)(\sigma_1 - \sigma_2) + \ldots \right\},$$

wo ϱ von der Temperatur und der Wellenlänge unabhängig ist. Wird angenommen, daß die molekularen Parameter μ_1, μ_2, μ_3, σ_1, σ_2, σ_3 von der Wärmebewegung nicht abhängen, und führt man die Abkürzung

$$P = \frac{\delta (n^2 + 2)^2}{\vartheta n} \tag{3}$$

ein, so *muß das Verhältnis*

$$Q = \frac{C}{P} \tag{4}$$

bei konstant gehaltener Wellenlänge von der Temperatur unabhängig sein.

Dies ist das Gesetz der Temperaturabhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstante, wie es sich aus der Langevinschen mole-

kularen Orientierungstheorie ergibt. Für die Temperaturabhängigkeit der Kerrschen Konstante liefert diese Theorie bekanntlich eine ähnliche Beziehung, die aber wegen des Eingehens der Dielektrizitätskonstante ε etwas komplizierter ist, indem P noch mit $(\varepsilon + 2)^2$ multipliziert erscheint; der entsprechende Faktor fällt aber bei der magnetischen Doppelbrechung fort, weil die Suszeptibilität diamagnetischer Flüssigkeiten außerordentlich klein ist und sich zudem mit der Temperatur fast nicht ändert.

Die experimentelle Nachprüfung der Formel (4) liefert eine Möglichkeit, zu entscheiden, ob die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie die Erscheinungen der magnetischen Doppelbrechung richtig wiedergibt.

§ 3. *Bisherige Beobachtungen.* Die bisherigen Beobachtungen reichen zu dieser Entscheidung nicht aus. Über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung liegt nämlich nur eine Untersuchung von Cotton und Mouton[1]) vor, die Beobachtungen an Nitrobenzol, α-Bromnaphthalin und salizylsaurem Phenyl (in unterkühltem Zustande) angestellt haben. Da von ihnen aber Brechungsindizes und Dichten dieser Flüssigkeiten für die einzelnen Temperaturen nicht ermittelt wurden, so können ihre Messungen nicht ohne weiteres zur Prüfung der Formel (4) benutzt werden.

Für salicylsaures Phenyl sind Brechungsindex und Dichte im unterkühlten Zustande in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nicht bekannt; für Nitrobenzol und α-Bromnaphthalin liegen aber Bestimmungen dieser Temperaturfunktionen durch andere Beobachter vor, auf die man zurückgreifen muß, um die Cotton-Moutonschen Ergebnisse für unsere Zwecke ausnutzen zu können.

Die von Cotton und Mouton benutzte Wellenlänge war $\lambda = 578\ \mu\mu$; der Brechungsindex des Nitrobenzols für diese Strahlung ergab sich bei $\vartheta = 293^0$ abs. zu $n = 1{,}5537$. Die Abhängigkeit des Brechungsindex des Nitrobenzols von der Temperatur ϑ wurde von Falk[2]) für die Wellenlängen

1) A. Cotton u. H. Mouton, C. R. 149. S. 340. 1909; Ann. chim. phys. 20. S. 235. 1910.

2) K. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. 31. S. 809. 1909.

$\lambda = 656$, 589 und 486 $\mu\mu$ ermittelt. Durch Interpolation aus den Falkschen Werten folgt:

$$\frac{dn}{d\vartheta} = -\,0{,}000469 \text{ für } \lambda = 578\,\mu\mu.$$

Für die Dichte δ des Nitrobenzols und ihre Temperaturabhängigkeit erhielt Falk[9]) in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern

$$\delta = 1{,}2225 \text{ für } \vartheta = 273^0 \text{ abs.}, \quad \frac{d\delta}{d\vartheta} = -\,0{,}000986.$$

Damit läßt sich für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung des Nitrobenzols folgende Tabelle zusammenstellen, bei welcher ϑ wieder die absolute Temperatur, n und δ die mit Hilfe obiger Zahlangaben berechneten Werte von Brechungsindex und Dichte, P den nach (3) berechneten Ausdruck bedeutet. β ist ein gewisser, von Cotton und Mouton gemessener Winkel (Analysatordrehung), welcher der relativen Verzögerung Ψ in (1) und, da sich die Angaben auf dieselben Werte von l und H beziehen, der Cotton-Moutonschen Konstante C proportional ist;

$$V = \frac{\beta}{P}$$

ist daher der Größe Q in Formel (4) proportional

Tabelle 1.

ϑ	n	δ	P	β	$V \cdot 10^{-3}$
279,4	1,5601	1,2162	0,0549	128,6	2,34
287,1	1,5565	1,2086	0,0529	121,4	2,30
287,9	1,5561	1,2078	0,0527	121,0	2,30
296,3	1,5522	1,1995	0,0507	112,8	2,22
304,3	1,5484	1,1916	0,0489	106,8	2,18
314,7	1,5435	1,1814	0,0467	99,3	2,13
326,9	1,5378	1,1694	0,0443	90,9	2,05

Würde die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie der Wirklichkeit entsprechen, so müßte V für alle Temperaturen denselben Wert besitzen; wie man sieht, nimmt V mit wachsender Temperatur ab, d. h. die Cotton-Moutonsche Konstante sinkt bei zunehmender Temperatur stärker als jene Theorie verlangt.

Bei α-Bromnaphthalin wurden die Messungen von Cotton und Mouton ebenfalls für $\lambda = 578\,\mu\mu$ ausgeführt, aber nur bei

den beiden Temperaturen $\vartheta = 284{,}8^0$ abs. und $320{,}9^0$ abs. Für den Brechungsindex erhielten Cotton und Mouton bei $\vartheta = 289^0$ abs. den Wert $n = 1{,}6607$. Der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex des α-Bromnaphthalins ist von Nasini und Bernheimer[1]) für die Wellenlängen $\lambda = 656$, 589 und 486 $\mu\mu$ bestimmt worden; hieraus ergibt sich für $\lambda = 578\,\mu\mu$ durch Interpolation

$$\frac{dn}{d\vartheta} = -\,0{,}000462\,.$$

Die Angaben der verschiedenen Beobachter über die Dichte des α-Bromnaphthalins weichen nicht unerheblich voneinander ab; nach Dufet[2]) ist (bei Beschränkung auf die für uns erforderliche Genauigkeit):

$$\delta = 1{,}5374 \text{ für } \vartheta = 293^0 \text{ abs.}, \quad \frac{d\delta}{d\vartheta} = -\,0{,}00103\,.$$

Bei Verwendung dieser Werte ergibt sich aus den Cotton-Moutonschen Beobachtungen folgende Tabelle, in welcher die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung haben wie in der vorigen:

Tabelle 2.

ϑ	n	δ	P	β	$V \cdot 10^{-3}$
284,8	1,6626	1,5458	0,0741	117,0	1,58
320,9	1,6460	1,5087	0,0633	103,9	1,64

Berücksichtigt man die erwähnte Unsicherheit, die den benutzten Dichtewerten anhaftet, sowie daß die Messung von β bei α-Bromnaphthalin mit geringerer Sorgfalt ausgeführt wurde als bei Nitrobenzol, so kann man hier, in Übereinstimmung mit der Theorie, V als merklich konstant bezeichnen.

Natürlich wird durch zwei so ganz vereinzelte Messungsreihen noch nicht entschieden, ob die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie in ihrer ursprünglichen Form zur

1) R. Nasini u. O. Bernheimer, Gazzetta chim. ital. 15. S. 59. 1885.

2) P. Dufet, Recherches expérimentales sur la variation des indices de réfraction sous l'influence de la chaleur. Thèses. Paris 1885; Bull. soc. minéral de France 8. S. 284. 1885.

Erklärung der magnetischen Doppelbrechung ebenso unzureichend bleibt, wie sie es für den elektrooptischen Kerreffekt jedenfalls ist.

Um diese Frage zu beantworten, habe ich daher an einer Anzahl von Flüssigkeiten Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung angestellt, über die ich im folgenden berichte.

II. Versuchsanordnung.

§ 4. *Optischer Teil der Versuchsanordnung.* Das Prinzip der gesamten Versuchsanordnung ergibt sich aus der nebenstehenden schematischen Fig. 1.

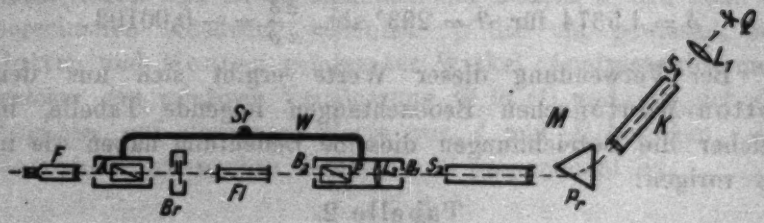


Fig. 1.

Die von der Lichtquelle Q ausgehende weiße Strahlung wurde mittels des Linsensystems L_1 auf den Eintrittsspalt S_1 des Monochromators M vereinigt. Der Austrittsspalt S_2 des Monochromators, aus dem dann nahezu monochromatisches Licht des gewünschten Spektralbezirks austrat, befand sich in der Brennebene der Linse L_2. Durch diese wurde die Strahlung somit parallel gemacht, durchsetzte dann das polarisierende Nicol P, hierauf die zwischen den (in Fig. 1 nicht eingezeichneten) Polschuhen des Elektromagneten befindliche Flüssigkeitssäule Fl, alsdann den zur Messung der kleinen Doppelbrechungen dienenden Braceschen Halbschattenkompensator Br und endlich das analysierende Nicol A, um schließlich in das Beobachtungsfernrohr F einzutreten.

Bezüglich der Einzelheiten der optischen Teile der Versuchsanordnung ist folgendes zu bemerken:

Als *Lichtquelle* Q diente eine Kohlenbogenlampe, die in einem Astbestkasten bei etwa 25 Ampere brannte. Das

Linsensystem L_1 bestand aus einem Kondensor, dessen Messingfassung mit dem Asbestkasten fest verbunden war, sowie aus zwei kleineren bikonvexen Objektivlinsen. Letztere konnten durch Handregulierung horizontal und vertikal verschoben werden; es war damit leicht möglich, auch wenn der Lichtbogen etwas gewandert war, ein scharfes Bild des Bogenlichtkraters auf den Monochromatorspalt S_1 zu entwerfen. Um die Wirkung der Wärmestrahlung herabzudrücken, wurde zwischen Linsensystem L_1 und Monochromator ein parallelepipedischer Flüssigkeitstrog aus Spiegelglasplatten von 5 cm Tiefe gestellt, der mit 1%iger Kupfersulfatlösung gefüllt war (in Fig. 1 weggelassen).

Der *Monochromator M*, ein von der Firma Fr. Schmidt und Haensch in Berlin stammendes Instrument, besaß ein feststehendes Prisma in Minimalstellung. Die Einstellung auf den gewünschten Spektralbezirk erfolgte durch mikrometrische Bewegung des Eintrittsspaltkollimators K; zur Ablesung der Einstellung diente eine, von einer kleinen Glühlampe beleuchtete, mit Nonius versehene Skala, deren Eichung auf Wellenlängen mit Hilfe einer Quecksilbercadmiumlampe ausgeführt wurde. Die beiden Bilateralspalte S_1 und S_2 erhielten solche Weiten, daß der ausgeschnittene Spektralbezirk eine Breite von etwa 15 $\mu\mu$ besaß; das vom Austrittsspalt S_2 kommende Strahlenbündel hatte dann noch eine für die Messungen hinreichende Intensität.

Bei den folgenden Messungen kam stets derselbe schmale Spektralbezirk zur Verwendung, dessen Mittelpunkt bei $\lambda = 589\ \mu\mu$ *lag. Polarisator P* und *Analysator A* waren Glansche Nicols, deren Fassungen durch den Doppelwinkel W (aus Messing) fest miteinander verbunden waren; dieser saß verstellbar an einem vertikalen Stativ St. Die Entfernung des Polarisators vom Analysator betrug etwa 45 cm; jedes der beiden Nicol besaß eine Öffnung von 8 × 8 mm. Der Polarisator war innerhalb seiner Fassung mittels eines kleinen Hebels drehbar; er wurde so eingestellt, daß seine Schwingungsrichtung mit der Kraftlinienrichtung des (weiter unten zu besprechenden) Magnetfeldes einen Winkel von ungefähr 45° bildete. Die Polarisatorfassung enthielt außerdem die achromatische Linse L_2, in deren Brennebene sich der Austrittsspalt S_2 des Monochromators befand, und trug an den

Enden die beiden kreisrunden Blenden B_1 und B_2, welche das hindurchgehende Strahlenbündel in geeigneter Weise begrenzten (vgl. § 5). Das Analysatornicol war innerhalb seiner Fassung ebenfalls drehbar und befand sich stets in einer gegen den Polarisator gekreuzten Lage; die Grobeinstellung erfolgte mittels eines Hebels, die Feineinstellung in der üblichen Weise, nach Anziehen einer Klemme, mit Hilfe einer Mikrometerschraube.

Der *Bracesche Halbschattenkompensator Br* war ein ebenfalls von der Firma Schmidt und Haensch hergestelltes Instrument mit variabler Empfindlichkeit; seine Beschreibung habe ich kürzlich an anderer Stelle veröffentlicht[1]), auf die ich bezüglich der weiter unten benutzten Formeln, sowie aller Einzelheiten verweisen möchte. Der Kompensator war an einem besonderen vertikalen Stativ befestigt, das mit dem Doppelwinkel *W* in keiner Verbindung stand. Die für die Orientierung in den Strahlengang erforderliche Vertikalbewegung konnte mittels eines Zahntriebes bewerkstelligt werden. Zur Justierung dienten die Fußschrauben des Stativs, sowie eine Mikrometerschraube, die eine Drehung um die Stativachse ermöglichte.

Dem das halbe Gesichtsfeld bedeckenden *Halbschattenglasstreifen* wurde eine solche Pressung erteilt, daß seine relative Verzögerung für $\lambda = 589\ \mu\mu$ in den meisten Fällen etwa $3 \cdot 10^{-3}\ \lambda$ betrug; er war so orientiert, daß seine Schwingungsrichtung unter 45° gegen die Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicols geneigt war.

Die *Kompensatorplatte* bestand aus zwei genau gekreuzten Glimmerblättchen, die zusammen eine hinreichend kleine Verzögerung ergaben; es gelangten zwei derartige Kompensatorplatten zur Verwendung, deren Herstellung die optische Anstalt Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. besorgt hatte. Ihre Eichung erfolgte mit Hilfe einer parallel zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte, deren relative Verzögerung $\bar{\varphi}$ mittels eines Babinet-Soleilschen Kompensators mit Halbschatteneinstellung[2]) bestimmt wurde und für $\lambda = 589\ \mu\mu$ den Wert

1) G. Szivessy, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 311. 1921.
2) G. Szivessy, Verh. d. D. phys. Ges. 21. S. 271. 1919.

$$\bar{\varphi} = 0{,}230\ \lambda$$

besaß.

Ist α das (auf die Schwingungsrichtung des Analysators als Nullage bezogene) Azimut der Kompensatorplatte bei der Halbschattenstellung (d. h. bei der Stellung, für welche beide Gesichtsfeldhälften gleich dunkel sind), und bedeutet $\bar{\alpha}$ das entsprechende Azimut für die zur Eichung dienende Quarzplatte[1]), so folgt für die Verzögerung φ der Kompensatorplatte

$$\sin \varphi = \sin \bar{\varphi} \frac{\sin 2\bar{\alpha}}{\sin 2\alpha}.$$

Für die Verzögerungen φ der beiden Kompensatorplatten ergaben sich bei $\lambda = 589\ \mu\mu$ die in der Tabelle zusammengestellten Werte.

Tabelle 3.

Nr. der Kompensatorplatte	2α	$2\bar{\alpha}$	φ
I	21° 39′	1° 05′	0,0081 λ
II	8° 22′	1° 17′	0,0244 λ

Die *Messung der magnetischen Doppelbrechung* erfolgte nun in folgender Weise: Nachdem die Halbschattenplatte durch Pressung eine geeignete Verzögerung τ erhalten hatte, wurde das Halbschattenazimut α der Kompensatorplatte ermittelt, bevor die im Troge Fl (vgl. § 5) befindliche Flüssigkeit doppelbrechend gemacht wurde, d. h. bevor das Magnetfeld eingeschaltet war. Hierauf wurde letzteres erregt, und das neue Halbschattenazimut α' der Kompensatorplatte (bei unverändert gebliebenem τ) gemessen. Bedeutet β den Winkel, den die Kraftlinienrichtung des Magnetfeldes mit der Schwingungsrichtung des Analysators bildet, so ist die in Wellenlängen ausgedrückte relative Verzögerung Ψ zwischen außerordentlicher und ordentlicher Welle gegeben durch die Beziehung

$$\Psi = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \varphi}{\sin 2\beta} (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha).$$

β wurde, wie schon oben erwähnt, nahezu gleich 45° ge-

1) Über die Messung der Halbschattenazimute vgl. G. Szivessy, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 311. § 2. 1921.

wählt, aber nicht genau bestimmt; da also bloß φ, α und α' bekannt waren, so ergab sich aus den Beobachtungen nur die Größe

$$(5) \qquad \Phi = \Psi \sin 2\beta = \frac{1}{2\pi} \sin\varphi (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha).$$

β behielt bei sämtlichen Messungen seinen Wert bei; ebenso wurde die Länge l der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht, sowie die Stärke H des Magnetfeldes bei allen Messungen, die miteinander verglichen werden sollten, konstant gehalten. Die ermittelten Werte Φ waren daher nach der Gleichung (1) den entsprechenden Cotton-Moutonschen Konstanten C proportional. Da für diese Untersuchung aber nur relative Werte in Frage kamen, so genügte in allen Fällen die Feststellung von Φ.

Der Bracesche Kompensator war so angebracht, daß die Halbschattenplatte zwischen Kompensatorplatte und Analysator zu liegen kam. Die Beobachtung der Trennungslinie der Halbschattenplatte erfolgte mittels des kleinen, mit dem Analysator fest verbundenen astronomischen Fernrohrs F, dessen Okularteil für die Scharfeinstellung mit einer Schneckenführung versehen war.

§ 5. *Magnetfeld und Flüssigkeitstrog.* Das *Magnetfeld* wurde durch einen großen Hartmann und Braunschen Halbringelektromagneten erzeugt, der so aufgestellt war, daß seine Kraftlinien vertikal verliefen. Die zylindrischen Polschuhe hatten einen Durchmesser von 8 cm, der Abstand ihrer horizontalen Endflächen, der bei allen Messungen gleich blieb, betrug 0,8 cm. Als Stromquelle diente eine Batterie von 40 Akkumulatoren. Die Stromstärke konnte mittels eines Ruhstratregulierwiderstandes vom Beobachtungsplatze aus stetig verändert werden und wurde an einem Präzisionsamperemeter festgestellt, dessen Spiegelglasskala $^1/_5$ Ampere abzulesen und $^1/_{10}$ Ampere zu schätzen gestattete; sie betrug bei allen Messungen 19 ($\pm$ 0,1) Amp. Die mit einer Hartmann und Braunschen Wismutspirale gemessene Feldstärke ergab sich dann bei dem angegebenen Polabstande zu etwa 10000 Gauss. Genaue Kenntnis derselben war nicht erforderlich, da nur Vergleichsmessungen ausgeführt wurden; wesentlich war nur, daß sie während einer Messungsreihe denselben Wert beibehielt, was

durch Konstanthalten des Speisestroms erzielt wurde. Da sich während einer längeren Beobachtungsdauer die Wickelungen des Elektromagneten erwärmten und infolgedessen die Stromstärke etwas abnahm, so mußte diese durch Verringerung des Vorschaltwiderstandes auf ihren ursprünglichen Wert gebracht werden. Kleine Stromschwankungen hatten übrigens keine merklichen Änderungen der Intensität des Magnetfeldes zur Folge, da sich dieses bei 19 Amp. schon im gesättigten Zustande befand. Um eine Erwärmung der Polschuhe zu vermeiden, war jeder von einer Spirale aus Kupferrohr (von 4 mm äußerem und 2,5 mm lichtem Durchmesser) umgeben (Fig. 3, *k*);

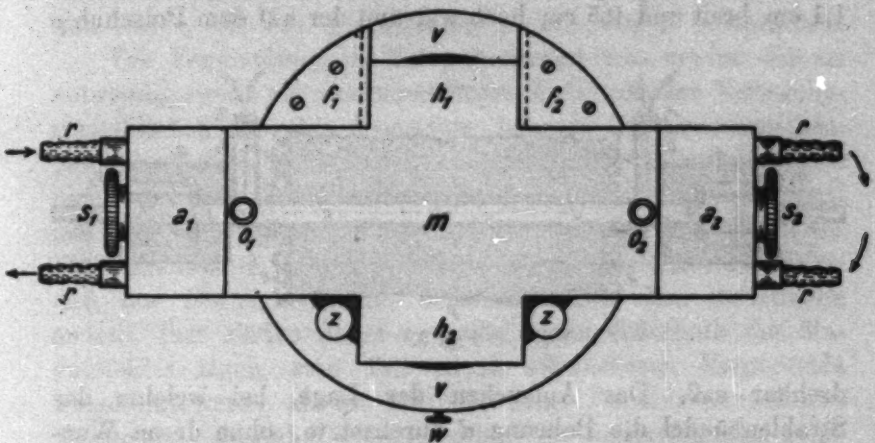


Fig. 2.

die beiden Spiralen (von je 5 Windungen) wurden durch eine Schlauchverbindung hintereinandergeschaltet, an die Wasserleitung angeschlossen und während der Ausführung der Beobachtungen dauernd durchspült.

Der *Flüssigkeitstrog* (Fig. 2, 3) war am unteren Polschuh *p* angebracht. Er bestand aus einer Messingplatte *m* von 11 cm Länge, 4,3 cm Breite und 0,7 cm Höhe, die drei parallele Ausbohrungen von kreisförmigem Querschnitt enthielt; die mittlere Ausbohrung *d* von 0,5 cm Durchmesser diente zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit, die beiden anderen seitlichen (von je 0,4 cm Durchmesser) wurden von der Temperierungsflüssigkeit (Wasser) durchspült (vgl. § 6).

An den Enden der Messingplatte waren zwei rechtwinklige prismatische Messingstücke a_1 und a_2 von 2,5 × 2,5 cm Seitenfläche angelötet, durch welche sich die drei erwähnten Ausbohrungen fortsetzten; sie enthielten außerdem Gewinde für die Schraubenverschlüsse s_1 und s_2. Die Ansatzrohre r bildeten die Fortsetzungen der beiden für die Temperierungsflüssigkeit dienenden seitlichen Ausbohrungen der Messingplatte. Diese besaß ferner zwei Ansatzstücke h_1, h_2 von je 4,2 cm Länge und 1,7 cm Breite. Das eine derselben (h_1) ließ sich mittels Schwalbenschwanzführung zwischen die 0,8 cm hohen Führungsleisten f_1, f_2 einschieben; letztere war auf dem Messingring v aufgeschraubt, dessen rechteckiger Querschnitt 1,1 cm breit und 0,5 cm hoch war und der auf dem Polschuh p

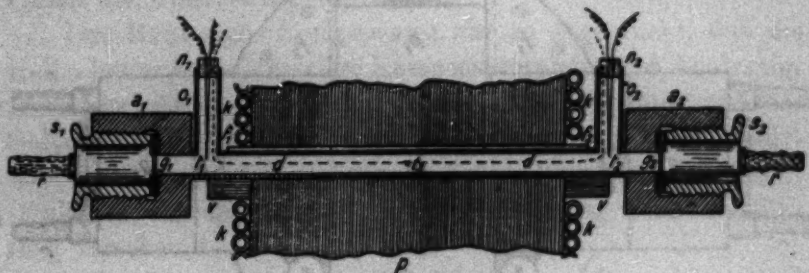


Fig. 3.

drehbar saß. Das Aufsuchen der Lage, bei welcher das Strahlenbündel die Bohrung d durchsetzte, ohne deren Wandung zu streifen, erfolgte durch Handregulierung mit Hilfe des Ansatzes h_2; zur Fixierung dieser Stellung diente die Klemmschraube w.

Wie aus den obigen Maßangaben ersichtlich, hatte die Messingplatte m eine 0,1 cm geringere Höhe als die Führungsleisten f_1, f_2; hierdurch wurde verhindert, daß beim Erregen des Magnetfeldes die (sich dann etwas nähernden) Polschuhe die Platte festklemmten. Zu diesem Zwecke wurden außerdem zwei kleine, 0,8 cm hohe Messingzylinder z zwischen die Polschuhe, in die den Führungsleisten gegenüberliegenden Ecken, eingeschoben.

Die Länge der ganzen Flüssigkeitssäule betrug 12,8 cm; zu ihrem Abschlusse dienten die beiden Spiegelglasplättchen g_1 und g_2 von 0,1 cm Stärke und 1,5 cm Durchmesser, die

zwecks Abdichtung zwischen dünnen Korkringscheiben lagen und von den Schraubenverschlüssen s_1, s_2 festgehalten wurden. Sie durften keine Doppelbrechung aufweisen, mußten also spannungsfrei sein. Die Prüfung auf Spannungsfreiheit erfolgte in der Weise, daß das Halbschattenazimut α der empfindlicheren Kompensatorplatte (Kompensatorplatte Nr. I) aufgesucht wurde, bevor sich der Trog zwischen den Polschuhen befand; dann wurde dieser, nach Einsetzen des zu prüfenden Verschlußplättchens g_1 oder g_2, zwischen die Führungsleisten f_1, f_2 eingeschoben. Die Halbschattenstellung des Braceschen Kompensators mußte dann ungeändert bleiben, d. h. keine der beiden Gesichtsfeldhälften durfte eine Intensitätsänderung aufweisen. Unter einer größeren Anzahl von Verschlußglasplättchen fanden sich einige, die den gewünschten Anforderungen entsprachen.

Die Verwendung der Schraubenverschlüsse erwies sich als notwendig, weil ein spannungsfreies Aufkitten der Verschlußglasplättchen bei den benutzten höheren Temperaturen ausgeschlossen war. Andererseits konnten die Schraubenverschlüsse nicht zwischen den Polschuhen angebracht werden, da sonst aus technischen Gründen der optisch nutzbare Querschnitt der Flüssigkeitssäule zu eng geworden wäre; dies hatte zur Folge, daß die Flüssigkeitssäule nicht zwischen den Polschuhen endete, ihre Enden daher zum Teil ganz außerhalb des Magnetfeldes lagen, zum Teil einem schwächeren Magnetfelde ausgesetzt waren, als ihr mittlerer Teil. Da aber nur relative Messungen ausgeführt wurden, so bedingte dieser Umstand keine weiteren Nachteile; wesentlich war nur, daß bei allen zu vergleichenden Messungen die Lage der Flüssigkeitssäule relativ zum Magnetfelde umgeändert blieb, was stets der Fall war.

Zum Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeit dienten die beiden Ansatzrohre aus Messing O_1 und O_2 von 2 cm Länge, 0,05 cm Wandstärke und 0,5 cm lichtem Durchmesser. Es wurde stets so viel Flüssigkeit eingefüllt, daß das Niveau sich innerhalb der Ansatzrohre O_1, O_2 befand; die Flüssigkeit konnte sich so bei der Erwärmung ungehindert ausdehnen, ohne daß bei der darauffolgenden Abkühlung Luftblasen eintraten.

Vor dem Einfüllen der Flüssigkeit wurde die Ausbohrung d sorgfältig gereinigt und dann ihre Wandung mittels einer Benzollampe schwach berußt, um Reflexe des hindurch-

gehenden Strahlenbündels zu vermeiden; demselben Zwecke dienten die an der Polarisatorfassung angebrachten kreisrunden Blenden B_1 und B_2 (Fig. 1), durch welche das Strahlenbündel hinreichend eingeengt wurde.

§ 6. *Herstellung konstanter Temperaturen und ihre Messung.* Die Herstellung konstanter Temperaturen der zu untersuchenden Flüssigkeiten, soweit sie oberhalb der „Zimmertemperatur" lagen, erfolgte mit Hilfe von erwärmtem Wasser, welches mit einer der gewünschten Temperatur entsprechenden Strömungsgeschwindigkeit die beiden seitlichen Ausbohrungen der Messingplatte *m* (Fig. 2) durchfloß, deren Fortsetzungen die Ansatzrohre *r* bildeten. Die Richtung der Strömung war zuweilen die in Fig. 2 durch Pfeile angedeutete, manchmal auch die entgegengesetzte.

Um das strömende Wasser auf die erforderliche Temperatur zu bringen, wurde die Vorrichtung benutzt, die man auch bei dem Pulfrichschen Refraktometer zur Erzielung höherer Temperaturen verwendet.[1]) Das aus der Wasserleitung kommende Wasser lief zuerst durch einen Wasserdruckregulator, durch welchen die in der Wasserleitung vorhandenen Druckschwankungen beseitigt wurden, hierauf durch eine aus einem etwa 3 m langen Kupferrohr bestehende Temperierungsspirale und durchströmte dann die seitlichen Ausbohrungen die Messingplatte. Die Temperierungsspirale befand sich zwischen zwei ineinander gesteckten Rohren, deren inneres einen Kupferboden besaß; dieser wurde durch eine oder mehrere Bunsenflammen erwärmt. Die Geschwindigkeit des Wasserstromes wurde, je nach der zu erzielenden Temperatur, durch einen Quetschhahn reguliert.

Bei Beobachtungen, die etwa bei Zimmertemperatur angestellt wurden, kam das Wasserleitungswasser ohne Vorwärmung zur Benutzung. Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur wurden erzielt, indem die Temperierungsspirale in ein großes, mit Eiswasser gefülltes Gefäß gebracht wurde; bei Messungen, deren Ausführung in die Wintermonate fiel, wurde zuweilen auch so verfahren, daß die Beobachtungen im

1) Vgl. die Druckschrift der Firma C. Zeiss, Jena: Beschreibung und Anweisung zum Gebrauch des Refraktometers nach Pulfrich (Neukonstr. 1895). Neudruck 1903.

ungeheizten Raume ausgeführt wurden, nachdem dessen Fenster eine Zeitlang offen gestanden hatten.

Die Messung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit erfolgte mit Hilfe zweier Kupferkonstantanthermoelemente (Fig. 3, t_1, t_2). Die Zuleitungen zu der einen Lötstelle eines jeden dieser beiden Thermoelemente gingen durch die Korke n_1, n_2, welche den Verschluß der Ansatzrohre O_1, O_2 bildeten. Die andere Lötstelle, die für beide Thermoelemente gemeinsam war, und durch einen Umschalter bedarfsweise in den Kreis von t_1 bzw. von t_2 geschaltet werden konnte, befand sich in einem Ölbade, dessen Temperatur an einem $^1/_{10}{}^0$ Quecksilberthermometer abgelesen wurde. Die Temperatur des Ölbades folgte den Schwankungen der Zimmertemperatur nur sehr langsam und blieb während der Dauer einer Temperaturmessungsreihe konstant.

Die Messung der thermoelektrischen Potentialdifferenz geschah durch Kompensation, die hierbei benutzte Schaltung folgt aus Fig. 4. In dieser bedeutet t die zur Messung der Flüssigkeitstemperatur dienende, t_0 die im Ölbade befindliche Lötstelle. G war ein als Galvanoskop dienendes Hartmann und Braunsches Drehspulspiegelgalvanometer, A ein Präzisionsmilliamperemeter mit Spiegelglasskala, die $^1/_6$ Milliampere abzulesen gestattete, E ein Akkumulator; R_1, R_2, R_3 waren Präzisionsstöpselrheostaten, W ein regulierbarer Vorschaltwiderstand. R_3 war stets gleich 1 Ohm; im Falle der Kompensation ergab sich daher die thermoelektrische Potentialdifferenz e zu

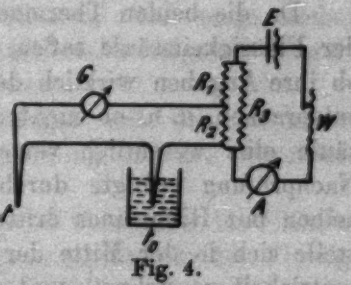


Fig. 4.

$$e = J\frac{R_3}{1 + R_1 + R_2},$$

falls J die am Milliamperemeter A abgelesene Stromstärke bedeutet. Versteht man unter ϑ die Temperatur der Lötstelle t, unter ϑ_0 die Temperatur der Lötstelle t_0, so ist

$$\vartheta - \vartheta_0 = ke.$$

Der Reduktionsfaktor k jedes Thermoelements wurde bestimmt, indem die Lötstelle t in die Dämpfe siedender Flüssig-

keiten (Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Wasser) gebracht wurde, deren Temperaturen an einem $^1/_{10}{}^0$ Quecksilberthermometer abgelesen wurden.

Um Temperaturschwankungen zu vermeiden und alle Teile der Flüssigkeitssäule auf dieselbe Temperatur zu bringen, mußte die Temperierungsflüssigkeit die Apparatur längere Zeit durchströmen; Temperaturen von 40° C und höher erforderten zuweilen eine Vorwärmungszeit von einigen Stunden. Es war aber bei geeigneter Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit und hinreichender Geduld stets möglich, einen stationären Zustand zu erreichen, bei dem die Angaben der beiden Thermoelemente t_1 und t_2 auch bei höheren Temperaturen merklich konstant blieben und während der Dauer einer Messungsreihe (etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ Stunde) um nicht mehr als $^1/_3{}^0$ voneinander abwichen.

Da die beiden Thermoelemente in der Nähe der Enden der Flüssigkeitssäule saßen, so mußte noch festgestellt werden, ob ihre Angaben wirklich der mittleren Flüssigkeitstemperatur entsprachen, d. h. ob nicht der mittlere Teil der Flüssigkeitssäule eine wesentlich verschiedene Temperatur besaß. Die Nachprüfung erfolgte durch mehrere besondere Vorversuchsreihen mit Hilfe eines dritten Thermoelements t_3, dessen Lötstelle sich in der Mitte der Flüssigkeitssäule befand (in Fig. 3 gestrichelt gezeichnet) und das natürlich nachher bei Ausführung der optischen Messungen entfernt wurde. Nun lagen die Enden der Flüssigkeitssäule ziemlich tief innerhalb der Messingplatte, und dies hatte zur Folge, daß in der Tat eine gleichmäßige Temperierung aller Teile der Flüssigkeitssäule erzielt werden konnte.

Als Beispiel führe ich die beiden folgenden Messungsreihen an, bei welchen ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 die von den betreffenden Thermoelementen festgestellten Temperaturen der Flüssigkeit bedeuten, die in einem Falle (Tab. 4) Wasser, im anderen Falle (Tab. 5) Nitrobenzol war. Beide Beobachtungsreihen erstreckten sich über die Dauer von etwa einer halben Stunde, die Einzelmessungen jeder Reihe hatten einen zeitlichen Abstand von etwa 5—6 Minuten.

Der Eintritt gleicher Temperatur in allen Teilen der Flüssigkeitssäule machte sich auch dadurch kenntlich, daß die

Tabelle 4.
(Wasser.)
Mittlere Temperatur: 291,2° abs.

ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3
291,2	291,1	291,2
291,3	291,1	291,1
291,1	291,0	291,2
291,2	291,0	291,3
291,2	291,2	291,2
291,0	291,3	291,1
Mittel: 291,2	291,1	291,2

Tabelle 5.
(Nitrobenzol.)
Mittlere Temperatur: 316,2° abs.

ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3
316,4	316,2	316,1
316,1	316,3	316,0
316,0	316,5	316,2
316,2	316,2	316,3
316,4	316,0	316,2
316,2	316,0	316,4
Mittel: 316,2	316,2	316,2

sonst auftretenden Schlierenbildungen und hiervon hervorgerufenen lästigen Störungen des Kompensatorgesichtsfeldes gänzlich verschwunden waren.

§ 7. *Gang einer Messung; Bestimmung von Brechungsindex und Dichte.* Der *Gang einer Messung* der magnetischen Doppelbrechung war durch die aufeinander folgende Ausführung folgender Schritte gekennzeichnet:

1. Füllung des Flüssigkeitstroges mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und Orientierung in den Strahlengang (§ 5).

2. Ingangsetzung der Kühlung der Polschuhe des Elektromagneten, sowie der Temperierungsvorrichtung für den Flüssigkeitstrog.

3. Nach Erzielung konstanter Temperatur (§ 6) Zündung der Bogenlampe und Messung des Azimuts α der Halbschatteneinstellung des Braceschen Kompensators *vor* Erregung des Magnetfeldes (§ 4).

4. Feststellung der von den Thermoelementen t_1 und t_2 angezeigten Temperaturen; diese durften untereinander im Mittel höchstens um $^1/_3{}^0$ abweichen (§ 6).

5. Erregung des Magnetfeldes und Messung des dadurch geänderten Azimuts α' der Halbschattenstellung (§ 4).

6. Ausschaltung des Magnetfeldes und erneute Messung der Flüssigkeitstemperatur; diese durfte von der unter 4. ermittelten mittleren Temperatur nicht abweichen.

7. Zur Kontrolle nochmalige Messung des Azimuts α der Halbschattenstellung, welches mit dem unter 3. gemessenen übereinstimmen mußte.

Die Prüfung der Formel (4) erfordert auch noch die Kenntnis des *Brechungsindex und der Dichte der Flüssigkeit als Funktion der Temperatur.*

Zur Messung der Brechungsindizes n der Flüssigkeiten und ihrer Temperaturkoeffizienten $\frac{dn}{d\vartheta}$ diente ein von C. Zeiss-Jena geliefertes Pulfrichsches Refraktometer (Neukonstruktion[1]); als Lichtquelle diente eine Natriumflamme, die verschiedenen Temperaturen wurden durch einen konstant temperierten Wasserstrom erzeugt und mittels eines Quecksilberthermometers festgestellt, das $^1/_5{}^0$ abzulesen gestattete. Der Brechungsindex jeder Flüssigkeit wurde für vier Temperaturen ϑ ermittelt, die in dem für die Messung der magnetischen Doppelbrechung in Frage kommenden Temperaturintervall lagen; aus den so ermittelten Wertepaaren ϑ, n wurde der Temperaturkoeffizient $\frac{dn}{d\vartheta}$ durch Interpolation berechnet.

Die Messung der Dichten δ der Flüssigkeiten erfolgte in der üblichen Weise mittels Pyknometers; zur Erzielung der Temperaturen, die höher lagen als die Zimmertemperatur, diente ein Wasserbad, dessen Temperatur durch einen Quecksilberthermostaten konstant gehalten wurde. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten $\frac{d\delta}{d\vartheta}$ wurde in ganz entsprechender Weise durchgeführt, wie die eben erwähnte Ermittlung des Temperaturkoeffizienten für den Brechungsindex.

III. Ergebnisse.

§ 8. *Allgemeines über die Messungsergebnisse.* In den folgenden Paragraphen sind die an den einzelnen untersuchten Flüssigkeiten erhaltenen Messungsergebnisse mitgeteilt.

Bezüglich der in den Tabellen enthaltenen Angaben ist allgemein folgendes zu bemerken:

ϑ bedeutet die mittlere absolute Flüssigkeitstemperatur. Es ist

$$\vartheta = \frac{\vartheta' + \vartheta''}{2},$$

wobei unter ϑ' die vor Messung der Doppelbrechung ermittelte mittlere Flüssigkeitstemperatur zu verstehen ist, und

1) C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15. S. 389. 1895.

ϑ'' die entsprechende Temperatur nach Ausführung der Messung bedeutet (§ 7). ϑ' (und ebenso ϑ'') wurde als Mittel aus den Temperaturangaben der beiden Thermoelemente erhalten, indem die elektromotorische Kraft jedes Thermoelements 6—7 mal kompensiert und hieraus das Mittel gebildet wurde. Die mittleren Angaben der beiden Thermoelemente wichen, wie schon bemerkt, um weniger als $^1/_2{}^0$ voneinander ab, dasselbe gilt von ϑ' und ϑ''.

n ist der Brechungsindex für die Wellenlänge $\lambda = 589\ \mu\mu$, auf die sich, wie schon bemerkt, alle Messungen beziehen; da die Temperaturen, bei welchen die Bestimmung der Brechungsindizes erfolgte, im allgemeinen nicht mit den Temperaturen zusammenfielen, bei denen die Messung der Doppelbrechung ausgeführt wurde, so wurden die in den Tabellen angegebenen Werte der Brechungsindizes aus dem Temperaturkoeffizienten $\frac{dn}{d\vartheta}$ (§ 7) und dem in der Vorbemerkung zu den Tabellen angegebenen Wertepaar ϑ, n bezeichnet.

δ bedeutet die Dichte; ihre Berechnung aus den experimentell ermittelten Werten geschah in entsprechender Weise, wie eben für den Brechungsindex angegeben.

P ist nach der Formel (3) aus ϑ, n und δ berechnet.

α ist das Azimut der Halbschatteneinstellung des Braceschen Kompensators, bevor die Flüssigkeit durch Erregen des Magnetfeldes doppelbrechend gemacht wurde; die angegebenen Werte von α sind das Mittel aus 6—7 Einzelablesungen.

α' bedeutet das Azimut der Halbschatteneinstellung nach Erregung des Magnetfeldes; es ist ebenfalls das Mittel aus 6—7 Einzelablesungen.

Φ ist der nach Formel (5) aus α, α' und φ berechnete Ausdruck, welcher der relativen Verzögerung Ψ in (1) proportional ist. Bei jeder Tabelle ist angegeben, welche Kompensatorplatte zur Verwendung kam; der entsprechende Wert von φ ergibt sich aus Tabelle 3. Der mittlere Fehler des Mittels von Φ, berechnet aus 6—7 Einzelmessungen, lag bei Benutzung der Kompensatorplatte I nicht oberhalb 0,7 %; bei Benutzung der Kompensatorplatte II war er, infolge der schärferen Einstellungsmöglichkeit, etwas kleiner.

Q' bedeutet das Verhältnis Φ/P. Da nach (1) und (5)

$$\Phi = l H^2 \sin 2\beta \cdot C$$

ist und die Größen l, H, β konstant gehalten wurden, so ist Q' dem Verhältnis $Q = C/P$ proportional.

Δ bedeutet den Ausdruck

$$\frac{Q' - Q_{293}'}{Q_{293}'},$$

wo Q_{293}' der durch Interpolation ermittelte, der Temperatur $\vartheta = 293^0$ abs. entsprechende Wert von Q' ist.

Nach der Theorie müßte (vgl. § 2) Q und somit auch Q' von der Temperatur unabhängig sein; *Δ müßte daher, falls die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie der Wirklichkeit entspricht, für sämtliche Temperaturen verschwinden.*

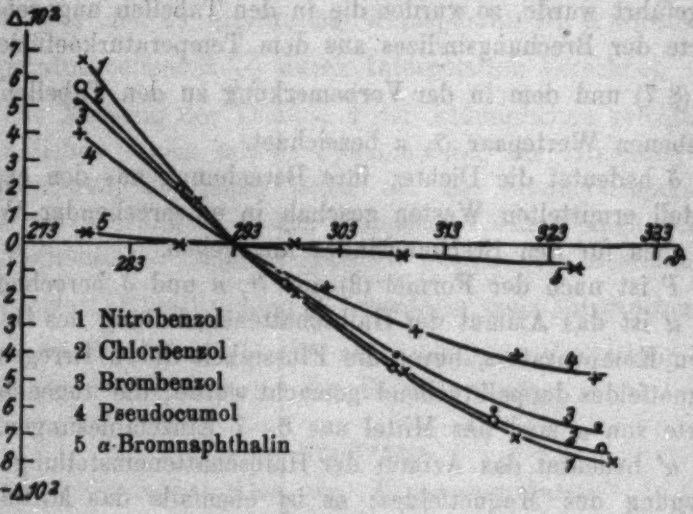


Fig. 5.

In Fig. 5 ist für die einzelnen untersuchten Flüssigkeiten Δ als Funktion der Temperatur eingetragen.

§ 9. *Nitrobenzol.* Das Nitrobenzol war von Kahlbaum als chemisch bezogen worden und wurde ohne weitere Reinigung untersucht.

Für den Brechungsindex erhielt ich:

$$n = 1{,}5523 \text{ für } \vartheta = 293{,}6^0 \text{ abs.}; \quad \frac{dn}{d\vartheta} = -\,0{,}00047,$$

für die Dichte:

$\delta = 1{,}2020$ für $\vartheta = 293{,}0°$ abs.; $\frac{d\delta}{d\vartheta} = -0{,}00095$.

Diese Werte unterscheiden sich nur unerheblich von den entsprechenden, von Falk[1]) angegebenen.

Tabelle 6.

Nitrobenzol.

(Kompensatorplatte II; $Q_{293}' = 3{,}28 \cdot 10^{-2}$.)

ϑ	n	δ	P	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^2$	$Q' \cdot 10^2$	$\Delta \cdot 10^2$	$V \cdot 10^{-3}$	$\frac{V}{Q'} \cdot 10^{-3}$
278,4	1,5594	1,2159	0,0550	8° 34′	13° 11′	1,92	3,50	6,7	2,35	67,1
289,2	1,5544	1,2056	0,0523	8 32	12 42,5	1,74	3,33	1,5	2,28	68,5
298,9	1,5498	1,1964	0,0500	8 30	12 22	1,61	3,22	− 1,8	2,20	68,3
309,4	1,5449	1,1864	0,0478	8 12	11 47	1,50	3,13	− 4,6	2,15	68,7
320,1	1,5398	1,1763	0,0456	8 29	11 49	1,39	3,05	− 7,0	2,09	68,5
329,3	1,5355	1,1675	0,0438	8 04	11 14	1,32	3,02	− 7,9	2,05	67,9

Q' nimmt, wie man sieht, mit zunehmender Temperatur ab; bei Nitrobenzol fällt also die Cotton-Moutonsche Konstante mit zunehmender Temperatur stärker ab, als die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie verlangt. Dies steht qualitativ im Einklang mit den in § 3 besprochenen Cotton-Moutonschen Beobachtungen. Die Temperaturabhängigkeit von Δ ist aus Fig. 5, Kurve 1, ersichtlich.

Will man die erwähnten Cotton-Moutonschen Beobachtungen zum quantitativen Vergleich heranziehen, so ist allerdings zu beachten, daß diese bei der Wellenlänge $\lambda = 578\,\mu\mu$ ausgeführt wurden, während ich die Wellenlänge $\lambda = 589\,\mu\mu$ benutzt habe. Doch liegen diese beiden Wellenlängen und die ihnen entsprechenden Brechungsindizes nicht weit voneinander ab, und es sind daher in der vorletzten Spalte der Tab. 6 die sich aus den Cotton-Moutonschen Messungen ergebenden, aus Tab. 1 durch Interpolation ermittelten Werte von V angegeben. Das Verhältnis V/Q', das in der letzten Spalte eingetragen ist, müßte konstant sein; die Abweichungen liegen zwar zum Teil etwas außerhalb der Beobachtungsfehler, doch kann man, in Anbetracht der Schwierigkeit der Messung dieser kleinen Doppelbrechungen bei höheren Temperaturen, die quantitative Übereinstimmung zwischen meinen Beob-

1) K. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. 31. S. 809. 1909.

achtungen und jenen Cottons und Moutons als hinreichend befriedigend bezeichnen.

§ 10. *Chlorbenzol.* Das Chlorbenzol war von F. Merck als chemisch rein geliefert worden und kam ohne weitere Reinigung zur Verwendung.

Für den Brechungsindex ergab sich in naher Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Perkin[1]):

$$n = 1{,}5250 \text{ für } \vartheta = 292{,}8^\circ \text{ abs.}; \frac{dn}{d\vartheta} = -0{,}00055.$$

Die Dichte und ihr Temperaturkoeffizient wurden bestimmt zu:

$$\delta = 1{,}1079 \text{ für } \vartheta = 291{,}5^\circ \text{ abs.}; \frac{d\delta}{d\vartheta} = -0{,}00107,$$

was von den Angaben Youngs[2]) und Birons[3]) nur unerheblich abweicht.

Tabelle 7.

Chlorbenzol.

(Kompensatorplatte I; $Q_{589}' = 10{,}30 \cdot 10^{-3}$.)

ϑ	n	δ	P	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	$Q' \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$
278,2	1,5330	1,1221	0,0498	21° 18′	25° 29′	5,42	10,89	5,7
287,9	1,5277	1,1117	0,0475	21 20,5	25 11,5	4,99	10,51	2,0
297,9	1,5222	1,1011	0,0453	21 25	24 57,5	4,60	10,16	− 1,4
308,2	1,5165	1,0900	0,0431	21 28	24 44	4,24	9,84	− 4,5
317,9	1,5112	1,0797	0,0412	21 31,5	24 35	3,97	9,64	− 6,4
328,1	1,5056	1,0687	0,0394	21 34	24 27,5	3,76	9,54	− 7,4

Wie bei Nitrobenzol, so nimmt auch bei Chlorbenzol die Cotton-Moutonsche Konstante mit zunehmender Temperatur stärker ab, als die Langevinsche molekulare Orientierungstheorie verlangt; die Temperaturabhängigkeit von Δ wird durch Fig. 5, Kurve 2, dargestellt.

§ 11. *Brombenzol.* Das Brombenzol war ebenfalls von Merck als chemisch rein bezogen worden und kam ohne besondere Reinigung zur Untersuchung.

Der Brechungsindex und seine Temperaturabhängigkeit wurden zu

$$n = 1{,}5649 \text{ für } \vartheta = 283{,}2^\circ \text{ abs.}; \frac{dn}{d\vartheta} = -0{,}00053$$

1) W. H. Perkin, Journ. chem. soc. 61. S. 298. 1892.
2) S. Young, Scint. Proc. R. Dublin Soc. (N. S.) 12. S. 374. 1910.
3) E. Biron, Journ. de la soc. phys.-chim. russe 42. S. 147. 1910.

bestimmt; diese Werte weichen von den von Perkin[1]) angegebenen nur wenig ab.

Für die Dichte ergab sich, in befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben von Young[2]) und Biron[3]):

$$\delta = 1{,}4948 \text{ für } \vartheta = 294{,}5^\circ \text{ abs.}; \frac{d\delta}{d\vartheta} = -0{,}00133.$$

Tabelle 8.

Brombenzol.

(Kompensatorplatte I; $Q_{293}' = 6{,}69 \cdot 10^{-3}$.)

ϑ	n	δ	P	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	$Q' \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$
277,7	1,5678	1,5171	0,0692	21° 22′	25° 7,5′	4,88	7,04	5,2
288,1	1,5623	1,5033	0,0659	21 30	24 57,5	4,49	6,81	1,8
297,5	1,5574	1,4911	0,0631	21 30	24 48	4,18	6,62	− 1,0
308,5	1,5515	1,4762	0,0599	22 14	25 12,5	3,85	6,42	− 4,0
317,9	1,5465	1,4637	0,0574	22 34	25 22	3,61	6,29	− 6,0
327,7	1,5413	1,4506	0,0550	22 47	25 27	3,44	6,25	− 6,6

Brombenzol zeigt also ganz ähnliches Verhalten wie Chlorbenzol und Nitrobenzol; der Temperaturverlauf von Δ wird durch Fig. 5, Kurve 3, veranschaulicht.

§ 12. *Pseudocumol.* Das zur Untersuchung gelangte Pseudocumol war von Merck als „technisch" (Siedepunkt 160 bis 170° C.) geliefert worden; eine besondere Reinigung erfolgte nicht.

Für den Brechungsindex wurde gefunden:

$$n = 1{,}5124 \text{ für } \vartheta = 291{,}0^\circ \text{ abs.}; \frac{dn}{d\vartheta} = -0{,}00053.$$

Für die Dichte ergab sich:

$$\delta = 0{,}8994 \text{ für } \vartheta = 294{,}0^\circ \text{ abs.}; \frac{d\delta}{d\vartheta} = -0{,}00083.$$

Tabelle 9.

Pseudocumol.

(Kompensatorplatte I; $Q_{293}' = 1{,}26 \cdot 10^{-3}$.)

ϑ	n	δ	P	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^4$	$Q' \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$
278,1	1,5192	0,9126	0,0401	21° 15′	25° 18′	5,25	1,31	4,0
293,0	1,5113	0,9002	0,0373	21 17	24 54,5	4,71	1,26	0,0
301,8	1,5067	0,8929	0,0358	21 21,5	24 46,5	4,44	1,24	− 1,6
310,4	1,5021	0,8858	0,0344	21 25	24 39	4,20	1,22	− 3,2
319,9	1,4971	0,8779	0,0330	21 29	24 33	4,00	1,21	− 4,0
327,5	1,4931	0,8716	0,0319	21 33	24 30	3,83	1,20	− 4,8

1) W. H. Perkin, a.a.O. 2) S. Young, a.a.O. 3) E. Biron, a.a.O.

Pseudocumol verhielt sich wie die bisher besprochenen Flüssigkeiten; die Abweichungen zwischen Beobachtungen und Theorie sind hier allerdings etwas geringer, wie die durch Fig. 5, Kurve 4, dargestellte Temperaturabhängigkeit von Δ zeigt.

§ 13. *α-Bromnaphthalin.* Das untersuchte α-Bromnaphthalin stammte von Kahlbaum; es war als chemisch rein geliefert worden und wurde keiner besonderen Reinigung unterworfen.

Die Angaben für den Brechungsindex und die Dichte des α-Bromnaphthalins weichen bei den einzelnen Autoren nicht unerheblich voneinander ab.[1]) Ich erhielt

für den Brechungsindex:

$$n = 1{,}6600 \text{ für } \vartheta = 292{,}0^\circ \text{ abs.}; \quad \frac{dn}{d\vartheta} = -\,0{,}00046;$$

für die Dichte:

$$\delta = 1{,}4977 \text{ für } \vartheta = 292{,}0^\circ \text{ abs.}; \quad \frac{d\delta}{d\vartheta} = -\,0{,}00099.$$

Tabelle 10.

α-Bromnaphthalin.

(Kompensatorplatte II; $Q_{293}' = 2{,}40 \cdot 10^{-2}$.)

ϑ	n	δ	P	2α	$2\alpha'$	$\Phi \cdot 10^3$	$Q' \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$
278,7	1,6661	1,5109	0,0742	8° 22,5′	12° 40′	1,79	2,41	+ 0,4
287,8	1,6619	1,5019	0,0712	8 25	12 31	1,71	2,40	0,0
298,7	1,6569	1,4911	0,0678	8 31	12 25	1,63	2,40	0,0
308,9	1,6522	1,4810	0,0649	8 34	12 17	1,55	2,39	− 0,4
319,1	1,6475	1,4709	0,0622	8 37,5	12 11	1,48	2,39	− 0,4
325,4	1,6446	1,4646	0,0606	8 42	12 9,5	1,44	2,38	− 0,8

Bei α-Bromnaphthalin sind die Abweichungen zwischen den beobachteten Werten und den nach der Langevinschen molekularen Orientierungstheorie berechneten sehr klein; der Gang der Abweichungen ist zwar derselbe wie bei den übrigen Flüssigkeiten, doch liegen die Unterschiede zum Teil hart an der Grenze der Beobachtungsfehler, wie sich auch aus der durch Fig. 5, Kurve 5, veranschaulichten Temperaturabhängigkeit von Δ erkennen läßt.

1) Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei P. Dufet, Recueil de Données numériques. Optique 1. S. 109. 1898.

Dieses für α-Bromnaphthalin gewonnene Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den (in § 3 besprochenen) Beobachtungen, die Cotton und Mouton an dieser Flüssigkeit angestellt haben.

§ 14. *Zusammenfassung.* Es wurde der Temperaturkoeffizient der magnetischen Doppelbrechung bei fünf verschiedenen Flüssigkeiten (Nitrobenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Pseudocumol und α-Bromnaphthalin) gemessen. Die aus der Langevinschen molekularen Orientierungstheorie für eine bestimmte Wellenlänge gefolgerte Beziehung

$$C = \text{konst.}\,\frac{\delta\,(n^2+2)^2}{n\,\vartheta}$$

(C Cotton-Moutonsche Konstante, δ Dichte, n Brechungsindex, ϑ absolute Temperatur der Flüssigkeit) wurde von den Beobachtungen nicht bestätigt.

Die Cotton-Moutonsche Konstante nimmt vielmehr bei abnehmender Temperatur stärker zu, als jene Theorie verlangt. Am größten waren die Abweichungen bei Nitrobenzol, am geringsten bei α-Bromnaphthalin.

Münster i. Westf., Physikalisches Institut der Universität, März 1922.

(Eingegangen 24. März 1922.)

5. *Über den ZnSCu-Phosphor;*
von B. Gudden und R. Pohl.

Unter der großen Anzahl der von Lenard untersuchten Phosphore nimmt der aus ZnS durch Cu-Zusatz hergestellte ZnSCu-Phosphor mit der grünen α-Emissionsbande eine bemerkenswerte Sonderstellung ein: Er zeigt eine Tilgung, die die an anderen Phosphoren beobachtete um eine Größenordnung übertrifft. D. h. man gewinnt nur einen winzigen Bruchteil der aufgespeicherten Lichtsumme zurück, wenn man die Abklingung des erregten Phosphors durch Bestrahlung mit geeignetem (z. B. rotem) Licht beschleunigt.[1])

Neben dieser Sonderstellung der starken Tilgung zeigt der ZnSCu α-Phosphor noch eine andere Erscheinung, die sich bisher bei keinem weiteren Phosphor hat nachweisen lassen: Er zeigt bei Bestrahlung mit erregendem Lichte eine erhebliche Zunahme seiner Dielektrizitätskonstante.[2])

Da diese Erhöhung an die nur in einer Konzentration von ca. 0,01 Proz. vorhandenen Cu-Atome gebunden ist, so handelt es sich dabei nicht um eine Polarisation sämtlicher Moleküle, sondern um verhältnismäßig große Verschiebungswege innerhalb der wenigen, die Cu-Atome enthaltenden „Zentren". Nähere Angaben über die Größe der Zentren und die Beweglichkeit der Elektronen in ihnen haben sich aus Beobachtungen über die Abnahme dieses Effektes mit wachsender Frequenz des zur Messung benutzten Wechselfeldes ergeben.[3]) Die Zentrengröße findet sich in befriedigender Über-

1) P. Lenard, Ber. Heidelb. Akad. 5. Abh. 1917.
2) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 1. S. 365. 1920.
3) W. Molthan, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 262. 1921.

einstimmung mit Lenards auf ganz anderen Wegen gewonnenen Werten.[1])

Um den Zusammenhang zwischen der im Lichte beobachteten Zunahme der Dielektrizitätskonstanten und dem Mechanismus der Phosphoreszenz weiter zu verfolgen, hat Herr Wilde inzwischen Messungen[2]) über die Temperaturabhängigkeit des Effektes angestellt. Das Ergebnis ist kurz folgendes:

1. Der Effekt zeigt bei einer Temperatur von ca. 140° ein Maximum.

2. Ummeßbar wird der Effekt bei hohen Temperaturen erst im Gebiete des oberen Momentanzustands (> 230°)[3]), bei tiefen Temperaturen noch mitten im Gebiet des Dauerleuchtens.

3. Das zeitliche An- und Abklingen des Effektes geht bei allen Temperaturen und Wellenlängen dem der Helligkeit des Phosphors parallel.

Aus dem gesamten Tatsachenmaterial möchten wir jetzt folgendes schließen:

Die Größe der Dielektrizitätskonstantenzunahme im Licht wird durch den jeweilig durch das Licht erzeugten Bestand an *erregten* Zentren bestimmt. Der Effekt muß demnach bei Erwärmung des Phosphors abnehmen, weil

1. wir bei steigender Temperatur infolge der kürzer werdenden Lebensdauer der Zentren immer weiter hinter der Vollerregung zurückbleiben,

2. nach Lenard[4]) bei steigender Temperatur die Zahl der Zentren abnimmt.

Umgekehrt müßte der Effekt mit sinkender Temperatur steigen und einen Grenzwert annehmen. Im Widerspruch dazu

---

1) Als Maß der Beweglichkeit der Elektronen im Innern der Zentren ergeben sich Leitfähigkeiten, die um einige Zehnerpotenzen höher sind als diejenigen, die man allen Phosphoren durch ihre ganze Masse hindurch im Lichte erteilen kann.

2) Sie werden als Auszug aus einer Dissertation in der Zeitschr. f. Phys. veröffentlicht werden.

3) P. Lenard u. V. Klass, Ann. d. Phys. 15. S. 633. § 176. 1904. R. Tomatschek, Ann. d. Phys. IV. 65. 1921 findet für seine ZnSCu-Präparate 210°.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 641. § 50. 1910.

beobachten wir das Maximum bei etwa 140°. Der Widerspruch löst sich durch die Annahme einer mit sinkender Temperatur abnehmenden Verschieblichkeit der Elektronen im Innern der Zentren.

Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich experimentell beweisen: Steigert man die Frequenz des zur Messung benutzten Wechselfeldes, so wird der Effekt um so stärker heruntergesetzt, je niedriger die Temperatur des Phosphors ist. Das von Herrn Wilde beobachtete Maximum bei 140° erklärt sich demnach durch die Überlagerung des Temperatureinflusses auf den Bestand an erregten Zentren einerseits, die Verschieblichkeit in ihnen andrerseits.

Die hier aus dem Maximum erschlossene und dann auch experimentell bestätigte Abnahme der Elektronenverschieblichkeit in den Zentren mit sinkender Temperatur legt es nahe, einen Gedanken wieder aufzunehmen, den Lenard 1918 ausgesprochen hat, ohne ihn mangels experimenteller Grundlagen weiter zu verfolgen.[1]) Lenard hat damals versucht, die Tilgung der Phosphore mit einer Verschieblichkeit im Innern der Zentren in Beziehung zu bringen. Die Tilgung sinkt mit abnehmender Temperatur, und in der Tat finden wir nun durch den Dielektrizitätskonstanteneffekt eine Elektronenverschieblichkeit innerhalb der erregten Zentren, die ebenfalls mit der Temperatur heruntergeht.

Daß der Dielektrizitätskonstanteneffekt bisher an anderen Phosphoren noch nicht gefunden ist, halten wir einstweilen nur für eine Frage der Meßgenauigkeit. Denn in unserer Anordnung entzieht sich dieser Effekt der Meßbarkeit schon bei einer Temperatur von $-100°$, bei der die Tilgung des ZnSCu α-Phosphors die größten sonst beobachteten Tilgungen noch erheblich übertrifft. Erst bei $-250°$ fand Lenard bei ZnSCu α die normale Erscheinung der Ausleuchtung wie bei anderen Phosphoren.[2])

Göttingen, Physik. Inst. d. Univ., März 1922.

1) P. Lenard, Ber. Heidelb. Akad. Nr. 8. S. 79. 1918.
2) Ebenda S. 18.

(Eingegangen 18. April 1922.)

6. *Zur Berechnung und Beurteilung des Schroteffektes*

(Bemerkungen zu der Notiz von Herrn J. B. Johnson);

von W. Schottky.

Herr Johnson war so freundlich, mir seine kürzlich (Ann. d. Phys. 67. S. 154—156. 1922) veröffentlichte „Bemerkung zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt“ im Manuskript zuzusenden. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Berichtigung eines Rechenfehlers, der mir in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand (Ann. d. Phys. 57. 541—567. 1918) unterlaufen war. Da diese Korrektur, für die ich Herrn Johnson sehr dankbar bin, sowohl für meine früheren theoretischen Schlußfolgerungen wie für die aus Herrn Hartmanns experimentellen Untersuchungen gezogenen Schlüsse von fundamentaler Bedeutung ist, möchte ich hier in einigen daran anknüpfenden Bemerkungen zu der veränderten Sachlage Stellung nehmen.

Zunächst noch ein paar Worte zu der mathematischen Seite des Problems. Die Berechnung des Integrals

$$(I) \qquad S_1 = \int_0^\infty \frac{dx}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2}$$

durch Partialbruchzerlegung, wie sie Herr Johnson angibt, und wie sie auch meiner eigenen Rechnung zugrunde lag, ist offenbar nicht ganz leicht zu übersehen, und es werden nur die wenigsten Leser Zeit finden können, sich von der Richtigkeit des Resultats zu überzeugen. Es wird daher vielleicht nicht überflüssig sein, wenn ich noch eine andere ganz einfache Berechnungsweise dieses Integrals hierher setze, die mir mein Vater, F. Schottky, freundlichst mitteilte, ohne daß wir übrigens untersuchen konnten, ob es sich dabei um ein Novum, oder nicht vielmehr um eine den Spezialisten geläufige Umformung handelt.

Die Berechnung beruht darauf, daß man das Integral (I) mit einem anderen Integral

(II) $$S_2 = \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{(1-x^2)^2 + r^2x^2}$$

kombiniert, welches aus (I) hervorgeht, indem man $z = 1/x$ als neue Variable einführt, das Integral (I) durch z ausdrückt, wobei wieder von 0 bis ∞ integriert werden muß, und schließlich für z wieder den Buchstaben x setzt. Das bestimmte Integral (I) ist also gleich dem bestimmten Integral (II), und die Summe beider Integrale hat den doppelten Wert jedes einzelnen Integrals. Es ist also auch

$$S_1 = \frac{1}{2}\int \frac{(x^2+1)\,dx}{(1-x^2)^2 + r^2x^2}\,.$$

Hier läßt sich aber der Integrand durch weitere Umformung als Differential einer bekannten Funktion darstellen. Setzt man

$$x - \frac{1}{x} = ry, \quad \text{so wird} \quad \frac{x^2+1}{x^2} = r\,dy,$$

und der Nenner

$$= x^2\left[\left(x - \frac{1}{x}\right)^2 + r^2\right] = r^2x^2(y^2+1),$$

also schließlich der Integrand gleich:

$$\frac{1}{r}\,\frac{dy}{y^2+1} = \frac{1}{r}\cdot d(\operatorname{arc\,tg} y).$$

Dabei ist über t von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren, da $x - 1/x$ für $x = 0$ den Wert $-\infty$ und für $x = \infty$ den Wert $+\infty$ annimmt. Es wird also schließlich:

$$S_1 = \frac{1}{2r}[\operatorname{arc\,tg}\infty - \operatorname{arc\,tg}(-\infty)] = \frac{1}{2r}\left[\frac{\pi}{2} - \left(-\frac{\pi}{2}\right)\right] = \frac{\pi}{2r}\,.$$

Damit ist die Berechnung Herrn Johnsons auf einem etwas einfacheren Wege bestätigt; statt $2\pi/r^2$ ist in unseren Rechnungen der Ausdruck $\pi/2r$ einzusetzen, d. h. es sind alle mit dem Integral (I) proportionalen Resultate mit $r/4$ zu multiplizieren.

Bei Durchsicht der Rechnung und Vergleich mit dem nach einer anderen Methode erhaltenen Ergebnis (vgl. die Bemerkung am Schluß) hat sich jedoch noch eine zweite Korrektur ergeben, bei der es sich um einen Zahlenfaktor 2 handelt.

Bei der Darstellung des Schwankungsstromes i durch eine Fouriersche Reihe (a. a. O. S. 555, 556) ist die Darstellung benutzt:

$$i = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \cdot \sin(\omega_k t + \varphi_k),$$

wobei

$$C_k = \frac{2}{T} \int_0^T j \cdot \sin(\omega_k t + \varphi_k).$$

Hier ist T die große Zeit, die die Grundperiode der Fourierreihe bestimmt; $j = i - i_0$ ist die Wechselstromkomponente des Schwankungsstromes. (Die zweite Gleichung würde für das konstante Glied der Entwicklung ($k = 0$) nicht gelten, doch interessieren die konstanten Glieder, die sich auf die Gleichstromkomponente von i beziehen, bei unserer Aufgabe nicht, da der Effekt immer unter Zwischenschaltung von Transformatoren oder Kapazitäten gemessen wird, die zwar bis zu genügend tiefen Frequenzen „bildgetreu" übertragen, jedoch die Gleichstromkomponente völlig annulieren.)

Mit dieser Einschränkung sind jedoch die beiden hingeschriebenen Gleichungen vollkommen richtig, wie man durch Einsetzen der zweiten in die erste und unter Benutzung geläufiger Beziehungen leicht beweisen kann. Andererseits ist unzweifelhaft ebenso richtig die Darstellung

$$i = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos(\omega_k t) + \sum_{k=0}^{\infty} B_k \sin(\omega_k t),$$

wobei

$$A_k = \frac{2}{T} \int_0^T j \cdot \cos(\omega_k t)\, dt,$$

$$B_k = \frac{2}{T} \int_0^T j \cdot \sin(\omega_k t)\, dt.$$

Nun tritt folgendes Dilemma auf. C_k^2 ist, wie sich durch Vergleich dieser Darstellungen ergibt, $= A_k^2 + B_k^2$.

Statt

$$\sum_{k=k_1}^{k_2} C_k^2$$

zu berechnen (Gl. 7, S. 557) kann man also auch

$$\sum_{k=k_1}^{k_2} A_k^2 + \sum_{k=k_1}^{k_2} B_k^2$$

berechnen. Wendet man nun genau dieselben Überlegungen, die auf der Zusammensetzung des Schwankungsstromes aus

unabhängigen Elementarereignissen beruhen, und die früher (a. a. O.) bei der Berechnung von $\sum C_k^2$ benutzt sind, auf die Berechnung von $\sum A_k^2$ und $\sum B_k^2$ einzeln an, so erhält man für jede einzelne dieser Summen denselben Ausdruck (Gl. 12, S. 559) wie für $\sum C_k^2$, also im ganzen jetzt für die aus A_k^2 und B_k^2 zusammengesetzte $\sum C_k^2$ einen doppelt so großen Wert als früher.

Dieser doppelte Wert ist nun nach meiner Ansicht der richtige und zwar aus folgendem Grunde. Bei der Auswertung der (noch richtigen) Gl. (9) (a. a. O., S. 557) wird die Voraussetzung benutzt, daß in dem Ausdruck

$$j\,\Delta t \cdot j'\,\Delta t' \cdot \sin(\omega_k t + \varphi_k) \cdot \sin(\omega_k t' + \varphi_k')$$

die gestrichenen und ungestrichenen Größen voneinander unabhängig sind für alle Fälle, in denen nicht $t = t'$ und demnach $j = j'$ ist. Das trifft deshalb nicht zu, weil wir in den Größen φ_k noch Parameter vor uns haben, die von dem gesamten zeitlichen Verlauf von j bzw. j' während der ganzen Fourierperiode T abhängen. Es sind also hier die angestellten Unabhängigkeitsbetrachtungen nicht zulässig, wohl aber in dem Fall der getrennten Entwicklung mit den Koeffizienten A_k und B_k, in denen solche abhängigen Parameter nicht mehr auftreten. Demnach wird jetzt (S. 559, unten):

$$\overline{C_k^2} = \frac{4}{T}\, e\, i_0 \qquad (e \text{ Elementarladung})$$

und ebenso ist die rechte Seite von Gl. (13) (S. 560) mit 2 zu multiplizieren. Daraus folgt dann, daß statt des Johnsonschen Korrektionsfaktors $r/4$, mit dem der früher berechnete Effekt zu multiplizieren wäre, der richtige Wert durch Multiplikation mit $r/2$ zu erhalten ist.

Nun zu den physikalischen Folgerungen. Unter den Voraussetzungen der grundlegenden Betrachtung — Schwingungskreis mit Selbstinduktion L, Widerstand R und Kapazität C in Spannungsschaltung an ein Entladungsrohr angelegt, das den „Schroteffekt“ zeigt[1]) — wird nunmehr die durch die Summe

1) A. a. O. S. 555.

der Partialenergien $E_k = \frac{1}{2} L a_k^2$ definierte Gesamtenergie des Schroteffektes

(III) $$\overline{E_S} = \frac{\omega_0}{2r} \cdot L e i_0 = \frac{\omega_0}{2\varrho} \cdot \omega_0 L e i_0$$

(ω_0 Eigenschwingung des Schwingungskreises, $\varrho = \frac{R}{L}$, $r = \frac{R}{\omega_0 L} = \frac{\varrho}{\omega_0}$) statt Gl. (14) auf S. 560 der zitierten Arbeit, welche lautet:

$$\left(E_S = \frac{\omega_0^2}{\varrho^2} \cdot \omega_0 L e i_0\right).$$

(Entsprechend sind dort die Gleichungen (14') und (14'') zu berichtigen; in der letzteren Gleichung wäre überdies in der alten Formel r^3 statt r^2 im Nenner zu verbessern gewesen.)

Um diese Gleichungen anschaulich zu deuten, war nun früher zunächst versucht worden, den sinusförmigen Strom von der Frequenz ω_0 einzuführen, der, in der Entladungsröhre fließend, im Schwingungskreis das Hin- und Herpendeln einer elektrischen Energie bewirkt hätte, die gleich der durch den Schroteffekt hervorgerufenen Energie $\overline{E_S}$ ist. Ein solcher Strom, von der Effektivamplitude c_0, würde, wie sich durch Spezialisierung von Gl. (5), S. 555 a. a. O. auf die Frequenz ω_0 ergibt, im Schwingungskreis eine magnetische Scheitelenergie, und damit eine konstante Totalenergie

(IV) $$E_0 = c_0^2 \cdot \frac{L}{r^2} = c_0^2 \cdot \frac{L \omega_0^2}{\varrho^2}$$

hervorrufen. (Es ist hier noch zu bemerken, daß diese Gl. (5) für die *Effektiv*werte der Partialströme C_k, und nicht für ihre *Scheitel*werte, wie dort angegeben, richtig ist. Dies Versehen beschränkt sich aber auf Gl. (5); die folgende Gleichung (6), a. a. O. setzt die Gl. (5) in der richtigen Form ein.) — Soll nun c_0 so bestimmt werden, daß $E_0 = \overline{E_S}$ wird, so ergibt sich aus (III) und (IV):

(V) $$\begin{cases} c_0^2 \frac{\omega_0^2}{\varrho^2} L = \frac{\omega_0^2}{2\varrho} L e i_0, \\ c_0^2 = \frac{\varrho e i_0}{2}, \\ c_0 = \sqrt{\frac{\varrho e i_0}{2}} = \sqrt{\frac{i_0 e R}{2L}}, \end{cases}$$

die sich von der Johnsonschen Gleichung (2) nur durch den erwähnten weiteren Korrektionsfaktor 2 unterscheidet.

Nun war für die frühere entsprechende Gleichung:

$$\left(c_0 = \sqrt{\omega_0 e i_0} = \sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{e_0 i_0}{\tau}}\right)$$

eine plausible physikalische Deutung gegeben worden, indem festgestellt wurde, daß dieser Strom c_0, bis auf den Faktor $\sqrt{2\pi}$ [1]), gleich der Wurzel aus dem mittleren Schwankungsquadrat der während aufeinander folgender Zeitintervalle τ übergehenden Gesamtströme ist. Die neue und unzweifelhaft richtige Berechnung führt jedoch auf einen anderen Ausdruck; wenn die „Abklingzeit" des Schwingungskreises

$$\vartheta = \frac{2}{\varrho}$$

eingeführt wird, folgt jetzt:

$$c_0 = \sqrt{\frac{e i_0}{\vartheta}} \cdot \tag{VI}$$

Dieser Ausdruck ist aber jetzt nicht so zu deuten, daß etwa statt des mittleren Stromschwankungsquadrates während der Zeitintervalle τ jetzt das Schwankungsquadrat während der Abklingzeiten ϑ für den auf den Schwingungskreis mit der Eigenschwingung τ wirkenden Schwankungsstrom in Betracht zu ziehen wäre, sondern es ist so (vgl. a. a. O. S. 551), als ob nur der τ/ϑte Teil des auf die Zeitintervalle τ bezogenen mittleren Stromschwankungsquadrates maßgebend wäre, eine Beziehung, für die ich keine einfache Erklärung sehe. Ich muß gestehen, daß die frühere, einleuchtende Formel mit daran schuld gewesen ist, wenn ich, den scheinbar entgegenstehenden experimentellen Ergebnissen zum Trotz, an der Richtigkeit meiner Rechnung zunächst nicht gezweifelt habe.

Von welchem Einfluß ist nun die an Gleichung (14) anzubringende Korrektur auf die berechnete Größenordnung des Effektes? Wenn es sich um Elektronen oder einwertige Ionen handelt, ist mit $e = \varepsilon = 1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Coulomb nach Gl. (III), falls wir noch

$$\frac{\omega_0}{\varrho} = \frac{\pi\vartheta}{\tau}$$

einsetzen,

1) Hier war damals (S. 561, oben) der Faktor $\sqrt{2}$ weggelassen worden.

$$\overline{E_S} = \frac{\pi}{2} \varepsilon \frac{\vartheta}{\tau} \omega_0 L i_0 = 2{,}46 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{\vartheta}{\tau} \omega_0 L i_0 ,$$

d. h. $\tau/2\pi\vartheta$ mal so groß als S. 561, unten berechnet. Mit den in der Verstärkertechnik gebräuchlichen Werten $\vartheta/\tau = 3$ bis 30 ergibt das einen rund 20 bis 200 mal kleineren Effekt als früher berechnet; wenn also die Voraussetzungen unserer Rechnung zutreffen — und wir werden aus den korrigierten Resultaten sehen, daß das doch, wenigstens der Größenordnung nach, der Fall ist — so bewegt sich die Schrotenergie $\overline{E_S}$ in den maßgebenden Schwingungskreisen der Verstärkeranordnungen zwischen $5 \cdot 10^{-22}$ und $5 \cdot 10^{-18}$ technischen Energieeinheiten, während früher Größenordnungen bis 10^{-15} Energieeinheiten berechnet wurden. Diese Korrektur ist deshalb besonders wichtig, weil sie zeigt, daß in Verstärkeranordnungen (aber nicht in unserer später zu besprechenden Experimentalanordnung) die Schwingungsenergie des Schroteffektes in *dieselbe* Größenordnung fällt, wie die Energie der Wärmeschwingungen bei Zimmertemperatur, die nach S. 545 (a. a. O.) $4 \cdot 10^{-21}$ technische Energieeinheiten (Joule) beträgt. Es besteht weiter die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Schwingungskreise die Energie der Schroteffektschwingung unter die der Wärmeschwingung herabzudrücken und so (NB. falls keine anderen Störungen auftreten!), die elektrischen Freiheitsgrade ganzer Schwingungskreise in Verstärkeranordnungen, allein auf Grund ihrer Wärmeenergie bei Zimmertemperatur beispielsweise in einem Telephon „abzuhören".

Es war dann, um die kleinste in einer Verstärkeranordnung noch meßbare Leistung zu bestimmen, die „Schrotleistung" L_S berechnet worden, die der Schrotenergie E_S entspricht. Die richtige Rechnung ergibt nunmehr statt Gl. (15), a. a. O. S. 562, die Gleichung:

$$\text{(VII)} \qquad L_S = \frac{\pi e \omega_0 L i_0}{\tau} .$$

Hier geht nun die Dämpfung des Schwingungskreises nicht mehr ein; die Störung der Verstärkerleistung durch den Schroteffekt und damit die kleinste aufnehmbare Signalenergie ist, im Gegensatz zu der Folgerung 1, S. 562 unten, von der Dämpfung des Eingangskreises *unabhängig*. Dagegen bleibt

die Abhängigkeit von der Eigenfrequenz des Eingangskreises bestehen, allerdings nur in quadratischem Anwachsen, während früher ein Anwachsen mit der 3. Potenz berechnet war.

Setzt man wieder den Wert der Elementarladung ε für e ein, so folgt:

$$L_s = 4{,}92 \cdot 10^{-19} \frac{\omega_0 L i_0}{\tau} \text{ Watt}.$$

Die Grenzen dieser Schrotleistung in den Eingangskreisen der Verstärkeranordnungen[1]) sind ca. 10^{-18} und 10^{-14} Watt; die Grenze infolge der Wärmebewegung war ca. 10^{-17} Watt; Signalleistungen bis zu dieser Größenordnung lassen sich also bei im übrigen idealer Anordnung noch verstärken.

Nun zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt. Hier tritt, wenn man unserem gewissermaßen durch die historische Entwicklung gegebenen Gedankengang folgt, eine Schwierigkeit auf. Ich hatte in meiner ersten Arbeit nur den Idealfall behandelt, daß das Entladungsrohr einen unendlich großen inneren Widerstand besitzt, also nicht seinerseits auf die in ihm fließenden Schwankungsströme eine Rückwirkung ausüben kann. Diese Annahme war unter unseren experimentellen Bedingungen, wo wir, um starke Effekte zu bekommen, mit extrem hohen i_0-Werten arbeiteten, jedoch keineswegs erfüllt, es handelte sich also jetzt um die rechnerische Lösung eines allgemeineren Problems, das noch dadurch verwickelter wurde, daß der zur Messung der Spannungsschwankungen am Schwingungskreis dienende Verstärker in seinem Eingangskreis ebenfalls nicht einen praktisch unendlich hohen Widerstand besaß; außerdem war im Entladungsstromkreis des Rohres und am Verstärker noch eine Kapazität zu berücksichtigen. Herr Hartmann ist nun so vorgegangen, daß er den „Schwankungsstrom", der den Schwingungskreis von der Eigenschwingung τ anregt, ein für allemal durch den oben berechneten sinusförmigen Strom c_0 ersetzte und eine dazu

---

1) Wie in meiner zweiten Notiz (Ann. d. Phys. 20. S. 79—81. 1921) hervorgehoben, kommt bei Röhren, die unterhalb der Ionisierungsspannung der Restgase arbeiten, statt des Eingangskreises der Schwingungskreis hinter der ersten Anode in Frage.

gehörige „elektromotorische Kraft der Schwankung" aus dem inneren Widerstand des Rohres bestimmte, worauf alle weiteren Rechnungen nach bekanntem Verfahren durchgeführt werden konnten. Diese Methode, deren Berechtigung durch genauere Überlegungen gestützt wird, gründet sich aber doch darauf, daß außer der Eigenschwingung τ des Schwingungskreises, die die Periode dieses Ersatzstromes c_0 bestimmt, keine weiteren Konstanten der verschiedenen Stromkreise in den Wert von c_0 eingehen; und wenn jetzt, nach Gl. (VI) der „Ersatzstrom" c_0 von der Abklingzeit ϑ des Schwingungskreises abhängig ist (statt, wie früher, nur von der Periode τ), so läßt sich nicht ohne weiteres übersehen, ob und wie in dieser Abklingzeit der endliche Rohrwiderstand und der parallel gelegte Widerstand der Verstärkermeßanordnung zu berücksichtigen ist. Sicher würde man durch sorgfältige Überlegungen auch auf diesem unserem bisherigen Wege zu dem weiter unten anzugebenden, sehr einfachen Resultat kommen; zweckmäßiger ist es jedoch wohl jetzt, schon bei der Berechnung der Partialenergien (a. a. O. S. 555) den verallgemeinerten Stromkreis einzuführen.

Die nachstehende Fig. 1 stellt schematisch die Verallgemeinerung des dort behandelten Schwingungskreises (a. a. O. Fig. 6, S. 554) dar, die der Versuchsanordnung von Herrn Hartmann[1]), Fig. 8, zugrunde liegt. L, R sind wieder Selbstinduktion und Widerstand (einschließlich Verlustwiderstand) der verwen-

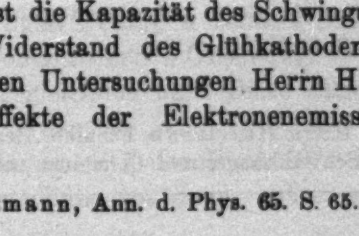


Fig. 1.

deten Spule, C ist die Kapazität des Schwingungskreises, R_i ist der Ohmsche Widerstand des Glühkathodenentladungsrohres, C_i seine (nach den Untersuchungen Herrn Hartmanns durch Wärmeträgheitseffekte der Elektronenemission mitbedingte)

1) C. A. Hartmann, Ann. d. Phys. 65. S. 65. 1921.

scheinbare Kapazität, R_k und C_k[1]) endlich der Ohmsche Widerstand und die Kapazität des Eingangskreises der benutzten Verstärkeranordnung, die ja mit einer WC-Kopplung im Eingangskreise benutzt wurde.

Es handelt sich nun zunächst wieder um die Aufgabe, die Anregung des Schwingungskreises L, R, C durch einen der sinusförmigen Partialströme beliebiger Frequenz zu untersuchen, in die wir, gemäß unserer Fourierzerlegung, den Wechselstrombestandteil des korpuskularen Entladungsstromes aufgeteilt haben. Der frühere Ansatz (S. 555) ging davon aus, daß die Momentanspannungen in beiden Zweigen des Schwingungskreises L, R, C gleich sein müssen.

Unter den neuen, verallgemeinerten Verhältnissen gehen wir besser von einer *Strom*bilanz aus. Bezeichnen wir den Momentanwert des Partialschwankungsstromes wieder mit i, so können wir für die beiden Elektroden der Rohre, die Punkte P_1 und P_2, die Bilanz aufstellen, daß dieser Schwankungsstrom gleich sein muß der Summe der nach außen abfließenden Ströme, vermindert um den „Rückwirkungsstrom", der infolge der Spannungsschwankungen zwischen P_1 und P_2 in der Röhre selbst auftritt. Durch geeignete Festlegung der Stromrichtungen — indem wir alle Ströme in Richtung von P_1 nach P_2 positiv rechnen — wird der Schwankungsstrom entgegengesetzt gleich der *Summe aller* unter der Wirkung der Spannungsschwankungen zwischen P_1 und P_2 in den verschiedenen Zweigen fließenden Ströme, einschließlich des Rückwirkungsstromes. Man kann also, wie man sofort sieht, die ganze Anordnung Fig. 1 als einen einheitlichen Schwingungskreis mit verschiedenen, parallel geschalteten Kapazitäten C, C_i und C_k, einem Serienwiderstand R und den Parallelwiderständen R_i und R_k auffassen, der von außen an den Punkten P_1 und P_2 (oder an anderen, mit diesen kurzgeschlossenen Punkten) durch einen konstanten äußeren Wechselstrom zu erzwungenen Schwingungen beliebiger Frequenz angeregt wird.

---

1) Diese, von Herrn Hartmann benutzte Bezeichnung ist nicht mit dem partiellen Schwankungsstrom C_k meiner ersten Arbeit zu verwechseln!

Bezeichnen wir den durch L und R fließenden Strom mit J, während wir für die in allen anderen Zweigen fließenden Momentanströme gleich ihre Abhängigkeit von dem Potentialunterschied $V_{P_1} - V_{P_2} = \Phi$ einführen, so erhalten wir folgende Bilanz:

$$-i = J + \frac{\Phi}{R_i} + \frac{\Phi}{R_k} - \frac{d\Phi}{dt}(C + C_i + C_k),$$

wobei das letzte Glied, nach bekannten Formeln, den zur Aufladung der Kapazitäten nötigen Strom darstellt.

Setzt man hier noch

$$C + C_i + C_k = C_1, \quad \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k} = \frac{1}{\mathsf{P}}$$

(so daß also P der Kombinationswiderstand von Rohr und Verstärker ist), so vereinfacht sich (VII) zu:

$$\text{(VII')} \qquad J + \frac{\Phi}{\mathsf{P}} - C_1 \frac{d\Phi}{dt} = -i.$$

Jetzt erst führen wir die Gleichung

$$\Phi = -L\frac{dJ}{dt} + RJ$$

und die differenzierte Gleichung

$$\frac{d\Phi}{dt} = -L\frac{d^2J}{dt^2} + R\frac{d^2J}{dt}$$

in (VII') ein und erhalten:

$$J\left(1 + \frac{R}{\mathsf{P}}\right) - \left(C_1 R + \frac{L}{\mathsf{P}}\right)\frac{dJ}{dt} + C_1 L \frac{d^2J}{dt^2} = -i$$

oder

$$\frac{d^2J}{dt^2} + \frac{1 + \frac{R}{\mathsf{P}}}{C_1 L} J - \left(\frac{R}{L} + \frac{1}{C_1 \mathsf{P}}\right)\frac{dJ}{dt} = -\frac{i}{C_1 L}.$$

Das ist, bis auf das negative Vorzeichen von i (das durch die einheitliche Festsetzung der Stromrichtung gegenüber der früheren andersartigen Definition bedingt ist), die der zweiten Gleichung S. 555 entsprechende Gleichung, die die Form einer reinen Schwingungsgleichung hat. Diese Gleichung vereinfacht sich noch weiter, wenn wir schon jetzt den Bruch R/P, der bei der Meßanordnung etwa den Wert 10^{-5} hat, gegen 1 vernachlässigen. Bezeichnen wir dann, entsprechend wie früher,

den Ausdruck $1/C_1 L$ mit ω_1^2 (Eigenschwingung des Kreises unter Berücksichtigung der Zusatzkapazitäten) und den Ausdruck

$$\frac{R}{L} + \frac{1}{C_1 L} \quad \text{mit} \quad \varrho_1$$

(Dämpfungskonstante unter Berücksichtigung der äußeren Nebenschlußwiderstände), so erhalten wir formal ganz dieselbe Gleichung wie früher:

$$\frac{d^2 J}{dt^2} + \omega_1^2 J - \varrho_1 \frac{dJ}{dt} = -\omega_1^2 i,$$

so daß die weitere Rechnung genau in derselben Form verläuft, und nur statt der Größe r ebenfalls die Größe

$$\text{(VIII)} \qquad r_1 = \frac{\varrho_1}{\omega_1} = \frac{R}{\omega_1 L} + \frac{1}{\omega_1 C P}$$

auftritt.

Die mittlere Schrotenergie des Schwingungskreises $\overline{E_S} = \sum E_k$ wird also schließlich, entsprechend Gl. (III):

$$\text{(IX)} \qquad \overline{E_S} = \frac{\omega_1}{2 r_1} \cdot \omega_1 L e i_0 .$$

Von hier gelangt man nun sehr leicht zu der der Hartmannschen Formel (10) (S. 69) entsprechenden Formel, die den Zusammenhang zwischen der elektrischen Elementarladung und dem Effektivwert der Spannungsschwankung V' von der Frequenz ω_1 an dem Ende des Entladungsrohres darstellt.

Nimmt man nämlich, wie das bei schwachgedämpften Schwingungen zulässig ist, an, daß der Verlauf der elektrischen und magnetischen Vorgänge im Schwingungskreis mit hinreichender Annäherung als rein sinusförmig (und zwar hier von der Periode ω_1) betrachtet werden kann, so besteht zwischen dem Scheitelwert der magnetischen Energie in der Selbstinduktion L, aus dem wir die Energie $\overline{E_S}$ berechnet hatten, und der Effektivspannung V' an den Enden der Selbstinduktionsspule die Beziehung:

$$\text{(X)} \qquad \overline{E_S} = V'^2 \cdot \frac{L}{\omega_1^2 L^2 + R^2},$$

die man leicht verifiziert, indem man sowohl $\overline{E_S}$ wie V' durch den in der Spule fließenden Wechselstrom (der ebenfalls

periodisch von der Frequenz ω_1 angenommen werden kann) ausdrückt.[1])

1) Zur Erläuterung der Beziehung (X) zwischen der berechneten Gesamtenergie E_S des Schroteffektes und dem Quadrat der gemessenen Spannungsschwankung sind noch einige Bemerkungen nötig, da hier ein Widerspruch vorhanden zu sein scheint. Es scheint zunächst, als ob bei dem Abhören mit dem Telephon und Vergleich der Intensität mit der eines reinen Tones nicht die Gesamtenergie, die wir berechneten, gemessen würde, sondern nur eine Partialenergie, eben die, die der reinen Schwingung entspricht. Aber selbst, wenn man davon absieht und annimmt, daß wirklich Mittelwerte der Spannungsschwankungen (etwa durch ein Hitzdrahtinstrument) gemessen würden, so ist nicht ohne weiteres einzusehen, wie dieser Mittelwert mit dem der partiellen Stromenergien in der Spule, $E_k = \sum \frac{1}{2} L a_k^2$ zusammenhängen soll, die ja für die Frequenz ω_k und die ihr entsprechende Partialspannung V_k' den Wert haben:

$$E_k = V_k'^2 \cdot \frac{L}{\omega_k^2 L^2 + R^2} .$$

Denn *wenn* außer der Spannungsschwankung selbst noch etwas anderes als die im Endapparat (hinter dem Verstärker) gemessene mittlere Energie in Frage kommt, so ist es nicht eine Eigenschaft der Schwingungsspule (L und R), sondern höchstens die (frequenzabhängige) Impedanz und Verstärkung der *Verstärkerschaltung*, sowie die Frequenzabhängigkeit der Eigenschaften des *Meßapparates*.

Das ist in der Tat richtig, macht aber für das Resultat verschwindend wenig aus. Denn wenn man wirklich den Mittelwert von $V_k'^2$ bildet, so findet man, daß bis auf Faktoren, die sich auf die Eigenschwingung ω_1 beziehen, zwar jetzt statt des Integrals S_1 das Integral:

$$\int_0^\infty \frac{(x^2 + r^2)\, dx}{(1 - x^2)^2 + r^2 x^2}$$

auftritt. Das ist aber wegen der am Anfang hervorgehobenen Gleichheit der Integrale (S_1) und (S_2) einfach gleich $(1 + r^2) \cdot \pi/2r$.

Solange nun $r = R/\omega_0 L$ (wir brauchen hier den idealisierten und den verallgemeinerten Fall nicht auseinanderzuhalten) klein gegen 1 ist, wie wir immer angenommen haben, ist dieses Integral einfach wieder $= \pi/2r$ zu setzen, die Berechnung von $\sum V_k'^2$ führt also zu keinem anderen Wert wie die von $\sum E_k$. Mit noch größerem Recht kann man aber dann die noch viel geringere Frequenzabhängigkeit der Verstärkerimpedanz und Verstärkung in dem in Frage kommenden Gebiet vernachlässigen. Und was schließlich die harmonische Auslese einer reinen Frequenz durch das Ohr betrifft, so kommt es hier offenbar nur darauf an, daß das Ohr nicht schärfer „auswählt" als der Schwingungskreis selbst, was bei den von uns benutzten schwachen Dämpfungen wohl gewährleistet ist.

Aus (IX) und (X) folgt:

$$V'^2 \cdot \frac{L}{\omega_1^2 L^2 + R^2} = \frac{\omega_1}{2 r_1} \cdot \omega_1 L e i_0 \quad \text{oder}$$

$$\text{(XI)} \qquad V'^2 \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{\omega_1 L}\right)^2} = \frac{\omega_1^2 L^2}{2 r_1^2} \cdot \omega_1 r_1 \cdot e i_0 \,.$$ [1])

Hier ist $R/\omega_1 L$ von der Größenordnung $^1/_{100}$ (Hartmann, S. 63, Tab. 6), d. h. $(R/\omega_1 L)^2$ ist von der Größenordnung 10^{-4}, also neben 1 vollständig zu vernachlässigen. Wir erhalten also statt (XI):

$$\text{(XI')} \qquad V'^2 = \frac{\omega_1^2 L^2}{2 r_1^2} \cdot \omega_1 r_1 e i_0 \,.$$

Hier gehen wir nun auf die Definitionsgleichung (VII) für r_1 zurück. Es ist

$$r_1 = \frac{R}{\omega_1 L} + \frac{1}{\omega_1 C_1 \mathfrak{P}} = \omega_1 L \left(\frac{R}{\omega_1^2 L} + \frac{1}{\mathfrak{P}}\right),$$

da $\omega_1^2 L C_1$, das im zweiten Nenner auftritt, definitionsgemäß $= 1$ ist. Nun sieht man aber leicht, daß das Klammerglied, das sich in der Form

$$\frac{1}{\frac{\omega_1^2 L^2}{R}} + \frac{1}{\frac{1}{\mathfrak{P}}}$$

schreiben läßt, nichts anderes ist als der reziproke Wert des von Hartmann mit Z' bezeichneten absoluten Betrages des Kombinationswiderstandes unserer ganzen Schwingungsanordnung Fig. 1 bei Resonanz; und zwar gilt dies ohne jede Vernachlässigung.

Also:

$$\text{(XII)} \qquad r_1 = \frac{\omega_1 L}{Z'},$$

oder

$$\text{(XII')} \qquad \frac{\omega_1 L}{r_1} = Z'$$

(XI') erhält also schließlich die Form:

$$\text{(XIII)} \qquad V'^2 = \frac{1}{2} Z'^2 \cdot \frac{\omega_1 L}{Z'} \cdot \omega_1 e i_0 \,,$$

woraus:

$$\text{(XIV)} \qquad e = \frac{V'^2}{Z'^2 \omega_1 i_0} \cdot \frac{2 Z'}{\omega_1 L} \,.$$

[1]) Die Zerlegung der rechten Werte in Faktoren mit $1/r_1^2$ und r_1 erfolgt mit Rücksicht auf die beabsichtigte Herausschälung des Korrektionsfaktors.

Vergleichen wir das mit der Hartmannschen Formel (10), S. 69

$$\varepsilon = \frac{V'^2}{i_0 \omega_0 Z'^2},$$

so sieht man, daß beide Formeln identisch sind bis auf den Faktor $2Z'/\omega_1 L$ oder, nach (XII) $2/r_1$, da unsere Größe ω_1 mit der Frequenz ω_0 der Hartmannschen Formel identisch ist. (Die Eigenschwingung ω_0 ist dort jedesmal mit Hilfe der Stimmgabel an der fertigen Schaltung, also unter Zuschaltung der Kapazitäten C_i und C_k bestimmt.)

Die Berücksichtigung der komplizierteren Stromkreise hat mit den begangenen Vernachlässigungen

$$\left[\left(\frac{R}{\omega_1 L}\right)^2 \ll 1, \quad \frac{R}{P} \ll 1\right],$$

also zu einem sehr einfachen Resultat geführt: der Korrektionsfaktor $2/r$, der bei dem idealen Stromkreis anzubringen gewesen wäre, wird bei dem Stromkreis mit Rohrrückwirkung und Verstärkerimpedanz einfach zu dem entsprechenden Faktor $2/r_1$, wobei r_1 das Dämpfungsverhältnis für diesen komplizierteren Kreis bedeutet.

Damit wird nun auch die Korrektur unserer früheren Resultate sehr einfach. Die Werte von Z' und L sind für alle in Frage kommenden Werte von ω aus den Tabellen 6 (S. 63) und 8 (S. 69) von Herrn Hartmann zu entnehmen (ω_1 gleich dem Hartmannschen ω_0), und man erhält so die in der 1. und 4. Spalte der umstehenden Tabelle angegebenen Werte. Wie man sieht, ist $Z'/\omega_1 L$ von der Größenordnung 100, $2Z'/\omega_1 L$ also etwa 200, und die früheren zu kleinen Werte von ε kommen damit in die richtige Größenordnung. Die genauen Resultate sind aus den Spalten 3 und 6 zu ersehen.

Graphisch sind die neuen Resultate in Fig. 2 dargestellt, die der Fig. 9 der Hartmannschen Arbeit entspricht, und die die berechneten Werte von ε (in Einheiten von 10^{-19} Coulomb) als Funktion der Eigenschwingung ω_1 des Schwingungskreises darstellt. Der Standardwert der elektrischen Elementarladung, $\varepsilon = 1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, ist dabei als gestrichelte gerade Linie eingetragen, und man sieht ohne weiteres, daß ein Wert von dieser Größenordnung für den von uns beobachteten Effekt

Tabelle.

ω_1	1	2	3	4	5	6
	$i_0 = 2\,MA$			$i_0 = 20\,MA$		
	$\frac{Z'}{\omega_1 L}$	$\varepsilon_{\text{falsch}}$	$\varepsilon_{\text{richtig}}$	$\frac{Z'}{\omega_1 L}$	$\varepsilon_{\text{falsch}}$	$\varepsilon_{\text{richtig}}$
1500	69,5	$33 \cdot 10^{-22}$	$4{,}6 \cdot 10^{-19}$	63,1	$27 \cdot 10^{-22}$	$3{,}4 \cdot 10^{-19}$
2400	110	18,5	4,1	116	16,7	2,9
3000	152	7,3	2,1	109	6,7	2,2
3200	156	5,1	1,6	108	4,9	1,1
3500	159	3,3	1,0	101	3,3	0,7
4000	157	3,6	1,1	94,9	3,2	0,6
4500	152	4,6	1,4	89,1	2,8	0,5
5000	148	6,7	2,0	85,5	5,8	1,0
6000	142	5,7	1,6	76,9	4,4	0,7
7000	134	3,2	0,9	68,4	3,2	0,44
8170	123	1,8	0,45	60,6	1,1	0,13
9400	111	2,2	0,5	54,0	1,4	0,15
10000	108	3,2	0,7	50,8	1,7	0,17
10700	102	2,1	0,43	48,3	1,0	0,10
12000	92,5	2,7	0,5	43,4	2,1	0,18
14000	79,8	3,7	0,6	40,6	1,3	0,09
15000	74,4	6,7	1,0	35,3	4,5	0,32

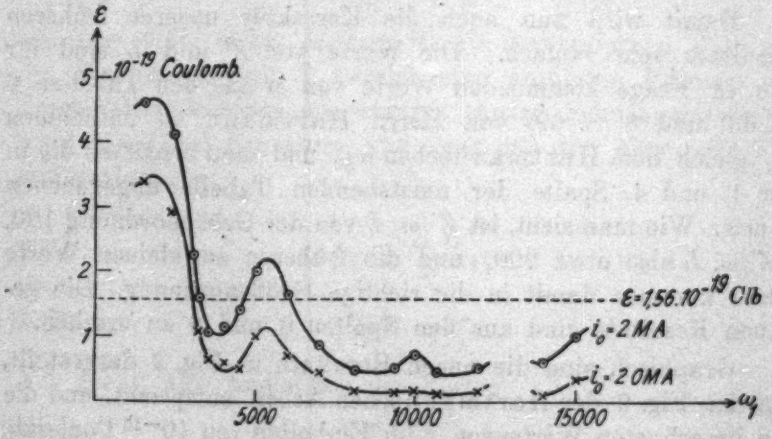


Fig. 2.

eine ausgezeichnete Bedeutung haben muß, da er ungefähr den Mittelwert aller Messungen darstellt. Diese nunmehr richtige Größenanordnung der aus dem Effekt berechneten Werte für

zufällig zu halten, wäre wohl ein bedeutend kühnerer Schritt als unsere frühere — auf dem falsch berechneten Resultat aufgebaute — Annahme, daß die falsche Größenanordnung durch gewisse Unzulänglichkeiten der Voraussetzungen vorgetäuscht sei, denn die Gründe, weshalb ein physikalisches Resultat sich anders ergeben kann, als man erwartet hat, sind doch überwiegend zahlreich — besonders wenn man die Möglichkeit von Rechenfehlern noch einschließt — gegenüber der Wahrscheinlichkeit, daß das *wirkliche Eintreffen* eines erwarteten Resultats ganz andere Gründe hat, als die erwarteten. Wir würden also in unseren Versuchen nunmehr — wenn es überhaupt zurzeit noch nötig ist, hierfür Beweise zu sammeln — einen weiteren Beleg für das Auftreten einer elektrischen Elementarladung von der ungefähren Größe $1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Coulomb bei den thermischen Entladungsvorgängen im Vakuum erblicken.

Was ich weiter zur Diskussion der feineren Eigenschaften des beobachteten Effektes zu sagen habe, möchte ich jedoch, ebenso wie die früheren bei Herrn Hartmann (S. 74—77) wiedergegebenen Überlegungen, nur als Vermutung äußern, mit allen durch die Ungenauigkeit der Messungen und die Kompliziertheit der Erscheinungen bedingten Vorbehalten. Ich möchte zunächst bemerken, daß ich mich auf Grund der in Fig. 2 wiedergegebenen Resultate nicht ohne weiteres der Meinung von Herrn Johnson anschließen kann, daß wir es hier mit einer Entladung zu tun haben, bei denen ganze Gruppen von Elektronen auf einmal ausgesandt werden. Wenn dies ausschließlich und regelmäßig mit der gleichen Zahl von Elektronen in jeder Gruppe der Fall wäre, so müßte sich das Resultat der Messungen in Fig. 2 durch eine zum Standardwert parallele Gerade darstellen lassen, deren Abstand von der Abszisse ein ganzes Vielfaches des Standardwertes ist. Aber auch wenn ungleiche, aufeinander nicht rückwirkende Gruppen von Elektronen ausgesandt würden, wäre, wie die genauere Überlegung zeigt, eine solche Gerade zu erwarten, deren Höhe sich aus der Wahrscheinlichkeit des Auftretens der verschiedenen Gruppen berechnen ließe; keinesfalls wäre jedoch eine Frequenzabhängigkeit des berechneten Elementarquantums dadurch zu erklären.

Um es kurz zu sagen: es scheint mir, daß unsere An-

nahme einer thermischen Nachwirkung, einer Beeinflussung der Elektronenemission an irgendeiner Stelle durch die dort kurz vorher ausgetretenen Elektronen, durch die Korrektur, welche unsere Meßresultate durch Herrn Johnson erfahren haben, nicht widerlegt ist, sondern fast noch etwas an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Denn wenn aus den früher angestellten Überlegungen (S. 76, Mitte) eine „günstige Beeinflussung" der Schwankungen in den Fällen gefolgert wurde, wo das „sterile Gebiet" nach $^1/_2$, $^3/_2$ Perioden usw. sein Maximum erreicht hat, so stand dem bisher die auf diese Weise nicht zu deutende Tatsache gegenüber, daß der ganze Effekt für alle Frequenzen etwa 300 mal schwächer war als erwartet, so daß stets nur eine „ungünstige Beeinflussung" zu konstatieren war. Nach dem korrigierten Ergebnis Fig. 2 schwankt jedoch der berechnete Wert der Elementarladung um den Standardwert herum; die Maxima, deren Amplitude übrigens mit zunehmender Frequenz abnimmt, liegen z. T. wesentlich *über* dem Standardwert. Ferner ist jetzt ein weiteres Maximum, bei ca. $\omega_1 = 1800$, wenn auch sehr unbestimmt, zum Vorschein gekommen. Soviel man aus den Kurven, in denen jetzt die Wellenlinien genau den Messungen entsprechend, und nicht, wie früher, ausgleichend durchgezogen sind, entnehmen kann, liegen die Maxima jetzt etwa bei folgenden Frequenzen:

1800 5300 10000 ? 15500.

Diese Schwingungszahlen verhalten sich wie:

$$1 : 2{,}9 : 5{,}6 : ? : 8{,}6,$$

also innerhalb der Meßgrenzen wie:

$$1 : 3 : 5 : ? : 9.$$

Die Übereinstimmung mit der thermischen Rückwirkungstheorie, die einen „Begünstigungseffekt" erwarten läßt, wenn die „sterile Fläche" nach $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$, $^7/_2$, $^9/_2$ Perioden ihren Maximalwert erreicht hat, also, bei gegebener Entstehungszeit der maximalen sterilen Fläche, bei Frequenzen, die sich wie 1 : 3 : 5 : 7 : 9 usw. verhalten, kann natürlich eine zufällige sein, doch habe ich diese Beziehungen immerhin für der Er-

wähnung wert gehalten. Wenn diese Überlegungen eine reelle Basis haben, müßte das Maximum bei 1800 übrigens das erste überhaupt auftretende sein, und die Kurve dürfte, ehe sie sich bei kleinen Frequenzen aperiodisch dem Standardwert nähert, nur noch *ein* Minimum vorher besitzen. Die natürliche Extrapolation der Kurve scheint dem jedenfalls nicht zu widersprechen.

Weshalb von dem dritten Maximum an die scheinbaren ε-Werte unter dem Standardwert liegen, weshalb bei höherem Sättigungsstrom die „Begünstigungseffekte" anscheinend mehr unterdrückt und nur die schwankungs*verkleinernden* Wirkungen stärker werden, und weshalb bei $\omega_1 = 15000$ wieder eine so ausgesprochen ansteigende Tendenz des scheinbaren ε-Wertes auftritt, muß überhaupt noch völlig offen bleiben. Beachtenswert erscheint mir jedoch auf alle Fälle die Tatsache, daß der Unterschied zwischen den Werten für $i_0 = 2\,MA$ und $20\,MA$ durch die Korrektur von Herrn Johnson nicht herabgedrückt worden ist, wie ich zunächst vermutet hatte, sondern vergrößert; es scheint mir das jedenfalls auch *zugunsten* einer thermischen Beeinflussung zu sprechen.

Herr Johnson hat, außer dem Rechenfehler, noch die „bedenkliche Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung" in meiner Ableitung der Schwingungsenergie des Schroteffektes beanstandet. Vielleicht beseitigt die zweite hier angebrachte Korrektur (Ersatz der „kohärenten" Fourierdarstellung durch die gewöhnliche, mit zwei „inkohärenten" Reihen) einige weitere Bedenken in dieser Richtung; freilich bleibt die Ableitung dabei immer noch schwierig und unübersichtlich. Daß der Gedankengang jedoch noch weitere *tatsächliche* Fehlschlüsse enthält, glaube ich nicht, und zwar habe ich da ein Argument, das ich nicht unterdrücken kann, obwohl die Situation dadurch für uns nicht gerade verbessert wird. Schon im Jahre 1920 habe ich von Herrn Ornstein in Utrecht eine Zuschrift erhalten, in der er eine Berechnung des quadratischen Mittelwertes der Stromstärke J im Schwingungskreis auf Grund einer ganz anderen, von ihm schon in anderen Fällen benutzten Methode durchgeführt hat, welche zu einem von dem meinigen abweichenden Ergebnis führte. Wie sich jetzt feststellen ließ, entspricht die Ornsteinsche Rechnung, über die damals wegen

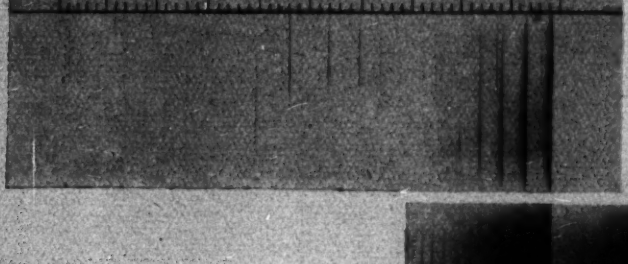
Zeitmangel keine völlige Klärung erzielt werden konnte, genau dem nach meiner Methode berechneten, nunmehr korrigierten Resultat, so daß an der tatsächlichen Berechtigung meiner Wahrscheinlichkeitsbetrachtung wohl kein Zweifel besteht. Bedauerlich ist nur, daß wir nicht schon früher versucht haben, die Resultate Herrn Hartmanns nach der Ornsteinschen Formel, die, wie sich jetzt herausgestellt hat, die richtige war, auszuwerten.

Siemensstadt, den 23. März 1922.

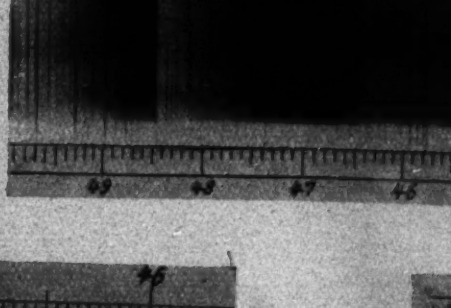
(Eingegangen 30. März 1922.)

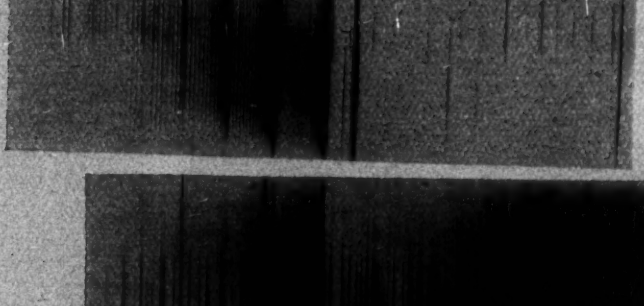
Zusatz bei der Korrektur. 2. 6. 22. Wie ich einer freundlichen Zuschrift Herrn Johnsons, nach Übersendung des Manuskripts dieser Arbeit entnehme, hält er nach Einführung des zweiten Korrektionsfaktors 2, der die „zu großen" ε-Werte reduziert, seine Hypothese der „Gruppenemission" von Elektronen nicht mehr für unbedingt notwendig. Die Annahme eines *Abkühlungseffektes durch einzelne Elektronen* sei zwar merkwürdig, aber doch nicht merkwürdiger als die ursprüngliche Hypothese des Schroteffektes selbst, daß nämlich durch die Emission einzelner Elektronen abhörbare Diskontinuitäten im Stromübergang auftreten könnten. — Die wahrscheinlichkeitstheoretischen Bedenken Herrn Johnsons richteten sich, wie er mir mitteilt, hauptsächlich gegen die Anwendung der Fourierzerlegung auf eine vollständig chaotische Reihe von Ereignissen; das Ergebnis scheine nun doch schließlich die Methode zu rechtfertigen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Beryllium.

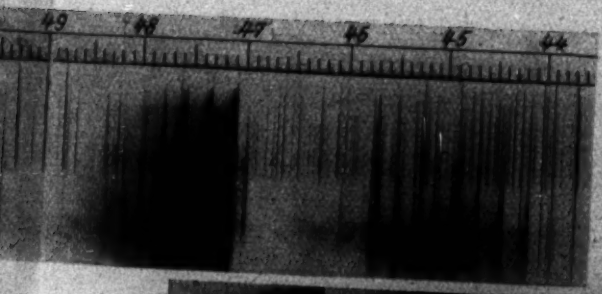




Be

Al

Aluminium.



Be

Al

er.

Inhalt.

	Seite
[illegible] Paul [illegible]. Über das Modell des Wasserstoffmolekülions	177
[illegible] Franz [illegible]. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen	241

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren [illegible]. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien [illegible], an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse [illegible], Leopoldstraße 9[illegible].

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in [illegible] den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu [illegible].

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, [illegible] vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit [illegible]. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies [illegible] der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf dessen [illegible] Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden [illegible] bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

[illegible] Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen [illegible] Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist [illegible] mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den [illegible] auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den [illegible] werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau [illegible] wie sie hingehören.

[illegible] am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes [illegible] und zwar möglichst in der in den „Fortschritten [illegible] Form mit Angabe des Namens und Vornamens, [illegible] Jahreszahl aufzuführen.

1922. № 11.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68.

1. *Über das Modell des Wasserstoffmolekülions* [1]; *von W. Pauli jr.*

Der einzige Fall, in dem auf Grund der Regeln der Quantentheorie die genaue Berechnung des Atommodells bisher möglich war, ist das Wasserstoffatom und das ihm ähnliche Ion des Heliums. Es liegt dies daran, daß mechanische Systeme mit *mehreren* Elektronen nicht zu den bedingt periodischen Systemen gehören und nur für die letzteren die Quantenvorschriften bekannt sind. Zur Quantelung des mechanischen Systems, welches aus *einem* Elektron und zwei Kernen besteht, erweisen sich diese Vorschriften jedoch als ausreichend, da die Kerne in erster Näherung als in Gleichgewichtslagen ruhend angenommen werden können (§ 4). Dieses mechanische System entspricht dem in Kanalstrahlen vielfach beobachteten Molekülion H_2^+, so daß also eine genaue Berechnung des Modells dieses Molekülions durchführbar ist.

Es ergibt sich, daß es — abgesehen von denjenigen Bahnen, wo das Elektron einem der beiden oder beiden Kernen im Lauf seiner Bewegung beliebig nahe kommt — *drei verschiedene Klassen* von im Endlichen bleibenden mechanischen Bahnen des Elektrons gibt, *die nicht stetig miteinander zusammenhängen* (§ 7). Sie sind charakterisiert durch die Lagen der Bahn zur Mittelebene, das ist zur Normalebene auf die Verbindungslinie der Kerne, welche diese halbiert. Die Bahnen der einen Klasse verlaufen in der Mittelebene, die der zweiten Klasse symmetrisch zur Mittelebene, die der dritten Klasse gänzlich auf einer Seite der Mittelebene.

Nur von den *stabilen* unter diesen Bahnen darf jedoch erwartet werden, daß sie in Wirklichkeit vorkommen können. Zur Aufstellung eines allgemeinen Stabilitätskriteriums (§ 2) ist es nötig, die Gültigkeitsgrenzen der gewöhnlichen Mechanik

1) Die vorliegende Arbeit bildet eine verbesserte und erweiterte Fassung der Münchener Dissertation des Verfassers.

bei der Einwirkung äußerer Kräfte auf das mechanische System genauer zu diskutieren. Diese Diskussion erstrecken wir auch auf die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit der gewöhnlichen Mechanik bei unelastischen Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen oder Molekülen und sie führt hier zur Aufstellung eines *mechanischen Korrespondenzprinzips* (§ 3), welches hoffen läßt, auch über die sogenannte Anregungsfunktion der Spektrallinien Aufschlüsse zu erhalten.

Die verschiedenen mechanischen Bahnen werden weiterhin im Hinblick auf das aufgestellte Stabilitätskriterium näher untersucht und es zeigt sich, daß die Bahnen der Mittelebene instabil (§ 7), die der symmetrischen Klasse stabil sind (§ 8), während bei den unsymmetrischen Bahnen die Stabilitätsfrage aus rechnerischen Gründen noch unentschieden bleibt. Von den Bahnen der symmetrischen Klasse darf also jedenfalls erwartet werden, daß sie in Wirklichkeit vorkommen werden. Sie sind charakterisiert durch 3 Quantenzahlen, deren Werte den Anregungszustand des Molekülions bestimmen. Die Bahn mit der kleinsten Energie entspricht einem *Dauerzustande* des H_2^+, von dem aus keine Übergänge zu anderen Zuständen unter Ausstrahlung möglich sind. Diese Bahn kann auf Grund eines allgemeinen Satzes (§ 4) gefunden werden, der gestattet, die Werte der Quantenzahlen für die Bahn mit der kleinsten Energie einer bestimmten Klasse anzugeben; auch dann, wenn wie im vorliegenden Fall kein einfacher geschlossener Ausdruck für die funktionale Abhängigkeit der Energie von den Quantenzahlen angebbar ist. Die Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse erfüllt eine bestimmte Zone eines Rotationsellipsoides mit den Kernen als Brennpunkten überall dicht. Die Dimensionen dieser Bahn, die Größe des zugehörigen Kernabstandes und der Wert ihrer Energie werden berechnet (§ 9). Die Möglichkeit eines zweiten Dauerzustandes des H_2^+, der zur unsymmetrischen Klasse gehört, bleibt offen.

Bevor zur Besprechung der Einzelheiten übergegangen wird, möge noch die allgemeine Tendenz der vorliegenden Arbeit betont werden. Es werden nicht in *willkürlicher* Weise bestimmte Bahntypen, die sich durch einfache geometrische Eigenschaften auszeichnen, herausgegriffen, sondern es wird versucht, sich in die *Gesamtheit* der mechanischen Bahnen einen möglichst genauen Einblick zu verschaffen und die

stabilen Quantenbahnen nach *allgemeinen theoretischen Prinzipien* aus diesen auszusuchen.

I. Allgemeine Betrachtungen.

§ 1. Empirische Grundlagen.

Es ist wohl bekannt, daß das einfach geladene Molekülion H_2^+ des Wasserstoffs, welches aus zwei Kernen und nur einem einzigen Elektron besteht, in Kanalstrahlen vorhanden ist und, wie namentlich aus Versuchen von Dempster[1]) hervorgeht, eine beträchtliche Zeit bestehen kann, ohne zu zerfallen. Nach der Theorie war dagegen zunächst zu erwarten, daß H_2^+ instabil ist und spontan in ein neutrales H-Atom und ein positives Atomion H^+ zerfällt. Legt man nämlich das einfachste Modell für H_2^+ zugrunde, in welchem das Elektron in der Mittelebene zwischen den Kernen auf einem einquantigen Kreis umläuft, so ergibt sich die Energie von H_2^+ größer als die des H-Atoms, so daß der Prozeß

$$H_2^+ \rightarrow H + H^+$$

unter Energie*abgabe* verlaufen, also nach der üblichen Auffassung spontan eintreten müßte. Im folgenden wird sich eine Möglichkeit ergeben, wie diese Schwierigkeit grundsätzlich behoben werden kann (vgl. § 2 und § 11).

Von großer Bedeutung für die theoretische Behandlung des Problems wäre es, wenn die Energie von H_2^+, d. h. die negativ genommene Arbeit, die nötig ist, um es in seine isolierten Bestandteile — 2 H^+-Kerne und ein Elektron — zu zerlegen, experimentellen Daten entnommen werden könnte. Dann wäre nämlich für jedes konstruierte H_2^+-Modell eine scharfe Probe an Hand der Erfahrung möglich. Zur Bestimmung der Energie von H_2^+ würde es genügen, wenn diejenige Ionisierungsspannung J_H, des Wasserstoffs experimentell ermittelt wäre, bei welcher das Molekülion zuerst entsteht. Denn die gesuchte Energie desselben muß gleich sein dem Überschuß der Energie (vollständigen Zerlegungsarbeit) des neutralen H_2-Moleküls über diese Ionisierungsspannung. Erstere ist aber bekannt als Summe aus der Dissoziationsarbeit D des Wasserstoffs und der zweifach genommenen Ionisierungs-

1) A. J. Dempster, Phys. Rev. 8. S. 651. 1916.

arbeit J_H des H-*Atoms*, die dem Bohrschen Modell zu entnehmen ist. Nun haben in der Tat Franck, Knipping und Th. Krüger[1]) bei $11{,}5 \pm 0{,}7$ Volt eine Ionisierungsspannung des Wasserstoffs gefunden, welche diese Autoren der Entstehung des Molekülions H_2^+ zuschrieben. Eine Zeitlang schien es also, daß zur empirischen Bestimmung der Energie vom H_2^+ alle nötigen Daten vorhanden sind. In einer neueren Arbeit von Franck[2]) wird jedoch gezeigt, daß die erwähnte Deutung des beobachteten unelastischen Elektronenstoßes bei 11,5 Volt aus experimentellen Gründen kaum aufrecht erhalten werden kann. Vielmehr deutet ihn Franck jetzt als Anregung eines ultravioletten Bandenspektrums und nicht als eigentliche Ionisation. Auch kann Franck entscheidende experimentelle Gründe dafür beibringen, daß diejenige Ionisierungsspannung des Wasserstoffs, bei der aus dem neutralen Atom ein Atomion und ein freies Elektron entsteht, notwendig kleiner sein muß, als die früher erwähnte, bei welcher durch Elektronenstoß das Molekülion entsteht. Aus dieser Tatsache könnte man auf Grund einer einfachen energetischen Betrachtung den wichtigen Schluß ziehen, daß die Energie von H_2^+ im Normalzustand größer ist als die des H-Atoms — man könnte es, wenn sich nicht starke Bedenken dagegen erheben ließen, daß der Zustand des Molekülions, der aus dem H_2-Molekül durch Elektronenstoß möglicherweise entsteht, wirklich der *unangeregte* Normalzustand dieses Molekülions ist, d. h. derjenige Quantenzustand, des H_2^+, welchem die kleinste Energie zukommt. Obgleich also die *Beobachtungen* keinen direkten Schluß auf den *Normalzustand* des H_2^+ zulassen, werden wir doch durch *theoretische* Berechnung dieses Normalzustandes bestätigen können, daß seine Energie in der Tat erheblich größer ist als die des H-Atoms. A fortiori muß dies dann auch von den angeregten Zuständen des H_2^+ gelten, so daß hiermit zugleich eine theoretische Begründung dafür gegeben ist, daß die Ionisierungsspannung des H_2, die zur Bildung des H_2^+ führt, in der Tat höher liegen muß als die, welche zu $H + H^+$ führt (vgl. § 11).

---

1) J. Franck, P. Knipping und Th. Krüger, Verh. d. D. phys. Ges. 21. S. 728. 1919; Th. Krüger, Ann. d. Phys. 64. S. 288. 1921.

2) J. Franck, Phys. Zeitschr. 22. S. 388, 409, 441, 466. 1921; vgl. insbesondere S. 467—469.

Die erwähnten Bedenken gründen sich auf folgende, empirisch mit Sicherheit festgestellte Tatsache, die uns für die Theorie von prinzipieller Bedeutung zu sein scheint und deren Wichtigkeit auch Franck[1]) hervorhebt. Um das H_2-Molekül in zwei neutrale (unangeregte) H-Atome zu dissoziieren, wäre eine Energie erforderlich, die einer Spannung von 3—4 Volt entspricht. Läßt man aber Elektronen dieser Energie auf Wasserstoffmoleküle auffallen, so tritt eine Dissoziation *nicht* ein; diese erfolgt erst, wenn die Energie der stoßenden Elektronen ausreicht, um das Molekül in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom zu zerspalten. Analoges scheint auch bei anderen zweiatomigen Gasen der Fall zu sein. *Es zeigt sich also, daß die Elektronenstöße nicht immer unelastisch verlaufen, wo es auf Grund einer rein energetischen Betrachtung zu erwarten wäre.* Man kann deshalb von vornherein auch gar nicht wissen, ob derjenige unelastische Elektronenstoß, der das H_2-Molekül unter Abspaltung eines Elektrons in das *unangeregte* Molekülion H_2^+ überführt, in Wirklichkeit vorkommt.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß es nicht möglich ist, aus den bisherigen Anregungsversuchen einen Anhaltspunkt für die Energie von H_2^+ in seinem Normalzustand zu gewinnen. Auch wird durch künftige Messungen der Ionisierungsspannung des H_2, welche zu H_2^+ führt, nur dann eine Prüfung des in dieser Arbeit berechneten Energiewertes des Normalzustandes von H_2^+ möglich sein, wenn durch besondere Versuche festgestellt ist, daß bei der betreffenden Spannung wirklich das *unangeregte* H_2^+ entsteht.

Bevor wir zur Frage nach dem Grund des Ausbleibens von gewissen unelastischen Elektronenstößen, die auf Grund einer rein energetischen Betrachtung zu erwarten wären, theoretisch Stellung nehmen, mögen noch die Stabilitätsbedingungen für Atom- und Molekularmodelle besprochen werden, um dann alle Fragen, die sich auf unelastische Elektronenstöße beziehen, gemeinsam diskutieren zu können.

§ 2. Die Bedingung der dynamischen Stabilität für Atom- und Molekülmodelle.

Es ist klar, daß bei den wirklichen Atomen und Molekülen vorübergehende Störungen durch kleine äußere Kräfte.

1) J. Franck, Phys. Zeitschr., a. a. O.

die ja stets vorkommen, auf die Bahnen der Elektronen keinen dauernden Einfluß haben können, oder mit anderen Worten, daß nach Aufhören der äußeren Einwirkung sich die ursprüngliche Konfiguration im Atom oder Molekül wieder herstellt. Inwieweit darf aber bei der Einwirkung des störenden äußeren Kraftfeldes die gewöhnliche Mechanik als gültig angenommen werden? Die Adiabatenhypothese lehrt, daß dies immer dann der Fall ist, solange die zeitliche Veränderung der äußeren Kraftfelder unendlich langsam vor sich geht. Nimmt man dies aber an, so scheint uns nur dann eine Garantie dafür vorhanden zu sein, daß kleine vorübergehende störende Kräfte keine dauernde Veränderung des Atom- oder Molekülsystems zur Folge haben, wenn die folgende Stabilitätsbedingung erfüllt ist:

Diejenigen mechanischen Bahnen, die aus der ursprünglichen Bahn durch unendlich kleine Änderung der Anfangsbedingungen hervorgehen, müssen dieser in ihrem ganzen geometrischen Verlauf unendlich benachbart bleiben.

Unter Anfangsbedingungen sind hierbei Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten aller vorhandenen Elektronen und Kerne verstanden und die Bedingung muß für die Bahnen aller dieser Elektronen und Kerne gleichzeitig gelten. (Bei den Bahnen des Wasserstoffatoms ist sie übrigens stets erfüllt.) Die (unendlich kleine) Variation der Anfangsbedingungen kann dabei ganz beliebig sein.

Dies steht im Gegensatz zu einer Auffassung, die früher von Bohr[1]) vertreten wurde. Danach brauchte die erwähnte Stabilitätsbedingung nicht für alle Variationen der Anfangsbedingungen erfüllt zu sein, sondern nur für solche, die gewissen Nebenbedingungen genügen. Diese Nebenbedingungen sollten von der gewöhnlichen Mechanik abweichend auch bei Vorhandensein von äußeren störenden Kraftfeldern stets erfüllt bleiben.

---

1) N. Bohr, Gesamm. Abhandlg. üb. Atombau, Abh. I, S. 23; Abh. II, S. 27; Abh. III, S. 53. — Dagegen scheint die hier vertretene Auffassung mit Bohrs jetzigem Standpunkt im wesentlichen übereinzustimmen; vgl. Bohrs Natureschrift, insbesondere die dort angeführten Gründe für die Unmöglichkeit der Elektronenbahnen mit zyklischer oder Polyedersymmetrie. Vgl. auch J. M. Burgers, Het atommodel van Rutherford-Bohr, Haarlem 1918, S. 138–146.

Wir wollen dies sogleich an denjenigen Beispielen verdeutlichen, um derentwillen diese außermechanischen Nebenbedingungen aufgestellt wurden, nämlich an den bekannten Kreisringmodellen: dem früheren (jetzt aufgegebenen) Bohrschen He-Modell und dem Bohr-Debyeschen Modell für das H_2-Molekül. Es wurden hier nur solche Variationen der Lagen und Geschwindigkeiten der Elektronen in der Ebene des Ringes zugelassen, bei denen das Impulsmoment jedes Elektrons seinen ursprünglichen Wert $h/2\pi$ beibehält. Nunmehr ist aber schon vom Wasserstoffatom her bekannt, daß bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes nur die zu diesem Feld parallele Komponente des Impulsmomentes unverändert bleibt. Beim unendlich langsamen, adiabatischen Einschalten eines elektrischen Feldes, dessen Richtung zur Ringebene parallel ist, wird also das auf dieser Ebene senkrecht stehende Impulsmoment der Elektronen nicht konstant bleiben. Es zeigt sich dann auch bekanntlich in der Tat, daß bei diesem Vorgang, wenn man ihn nach den Regeln der gewöhnlichen Mechanik verfolgt, eine völlige Umänderung der Kreisbahnen des Ringmodells erfolgt und letztere sich beim Ausschalten des Feldes nicht wieder herstellen. Man möge aus diesem Beispiel auch ersehen, daß die Aufstellung von außermechanischen Nebenbedingungen bei der Untersuchung der Stabilität von Atom- und Molekülsystemen mit der Gültigkeit der gewöhnlichen Mechanik bei unendlich langsam veränderlichen äußeren Kraftfeldern, welche die Adiabatenhypothese fordert, im Widerspruch steht. Es scheint deshalb kein anderer Ausweg zu bleiben, als die Gültigkeit der in Rede stehenden Stabilitätsbedingung bei *allen* möglichen Variationen der Anfangsbedingungen für die zulässigen Quantenzustände uneingeschränkt zu fordern. Solche Quantenzustände, welche diese Bedingung erfüllen, wollen wir *dynamisch-stabil*[1]) nennen.

Wenn es uns nun gelingt, die Möglichkeit von dynamisch stabilen Zuständen des Molekülions H_2^+ zu zeigen, so ist damit auch dargetan, daß von einem solchen Zustand aus nicht spontan und auch nicht durch beliebig schwache äußere Kraftfelder ein Zerfall des H_2^+ in $H + H^+$ möglich ist, wie er im § 1

1) Über den Unterschied von „dynamisch-stabil" und „energetisch-stabil" vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 517.

erwähnt wurde; und dies gilt auch dann, wenn der Endzustand des Prozesses von kleinerer Energie ist, der Prozeß also unter Energieabgabe verlaufen würde. Über die Möglichkeit dieses Prozesses bei Elektronenstoß oder bei gleichzeitiger Ausstrahlung vgl. § 11.

Es möge in diesem Zusammenhang auch auf die eigentümliche Schwierigkeit hingewiesen werden, die sich bei den Stabilitätsuntersuchungen in der Kristallgittertheorie ergaben.[1]) Bei der Berechnung der elastischen Konstanten wurde in dieser Theorie nämlich stets mit starren Atomen gerechnet und es ergab sich infolgedessen nach einem bekannten Satz der Elektrostatik die Unmöglichkeit eines stabilen Gleichgewichts. Wir möchten erwarten, daß diese Schwierigkeit verschwindet, wenn die Bewegung der Elektronen im Atom und die gleichzeitige Deformation der Elektronenbahnen bei den Verrückungen der Atomschwerpunkte berücksichtigt wird, ohne daß es dabei nötig ist, den Boden der gewöhnlichen Mechanik zu verlassen.

Während im vorausgehenden nur von unendlich langsam veränderlichen Kraftfeldern die Rede war, sollen weiterhin die Gültigkeitsgrenzen der gewöhnlichen Mechanik bei den rasch veränderlichen Kräften besprochen werden, wie sie bei Zusammenstößen von Atomen oder Molekülen mit freien Elektronen auftreten. Die folgenden Betrachtungen haben zwar mit dem Modell für H_2^+ nur einen loseren Zusammenhang, doch mögen sie an dieser Stelle Platz finden, da sie einen Weg zum theoretischen Verständnis der im § 1 erwähnten Tatsachen, betreffend das Ausbleiben von gewissen Arten von unelastischen Stößen, zu eröffnen scheinen.

§ 3. Über eine Ausdehnung des Bohrschen Korrespondenzprinzips auf strahlungslose, unelastische Stöße.

Wie aus den Darlegungen des § 1 hervorgeht, gibt es Fälle, in denen die rein energetische Betrachtung zur theoretischen Diskussion der Stoßvorgänge nicht ausreicht und eine einfache Überlegung lehrt, daß auch die Heranziehung von Schwerpunkts- und Flächensatz hierzu noch nicht genügt. Da andererseits, wie Bohr mehrfach betont hat[2]), die ge-

1) Vgl. z. B. M. Born u. E. Bormann, Ann. d. Phys. 62. S. 233. 1920.

2) Vgl. z. B. N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 440. 1920 und das Geleitwort zur deutschen Ausgabe der Abhandlungen über Atombau, S. VII.

wöhnliche Mechanik während eines Zusammenstoßes eines Atoms oder Moleküls mit einem Elektron nicht gültig sein kann, scheint zunächst überhaupt kein Mittel vorhanden zu sein, theoretisch über den Stoßvorgang irgend etwas Näheres aussagen zu können. Demgegenüber soll im folgenden gezeigt werden, wie trotz der Unmöglichkeit, mit Hilfe der gewöhnlichen Mechanik den einzelnen Stoßvorgang zu beschreiben, die Ergebnisse derselben doch für die Theorie nutzbar gemacht werden können.

Die Ungültigkeit der gewöhnlichen Mechanik während des Stoßvorganges wird durch folgende Überlegung unmittelbar vor Augen geführt. Stößt ein Elektron auf ein Atom, das sich in einem bestimmten Quantenzustand mit der Energie E_n befindet, so könnte nach der gewöhnlichen Mechanik das Elektron je nach den Anfangsbedingungen des Stoßes einen beliebigen Teil ΔE seiner Energie an das Atom abgeben, bzw. einen beliebigen Energiebetrag ΔE aus demselben aufnehmen, so daß sich das Atom nach dem Zusammenstoß nicht mehr in einem stationären Quantenzustand befinden würde. In Wirklichkeit muß dies jedoch stets der Fall sein und dementsprechend kann die Änderung ΔE der Energie des Elektrons infolge des Stoßes (wenn wir vom Fall der Ionisation des Atoms zunächst absehen) nur solche diskrete Werte haben, die einem Übergang des Atoms in einen anderen stationären Quantenzustand entsprechen:

$$\Delta E = E_n - E_m . \tag{1}$$

Dieses Bild ändert sich jedoch wesentlich, wenn wir zum *Grenzfall großer Quantenzahlen* übergehen. (Man denke sich diesen z. B. realisiert durch ein Wasserstoffatom, dessen Elektron in einer sehr weit außen befindlichen Quantenbahn umläuft.) Da die Quantenzustände des Atoms bei wachsenden Quantenzahlen schließlich beliebig dicht nebeneinander liegen, bilden die quantentheoretisch möglichen Werte von ΔE nach (1) im Limes eine *kontinuierliche* Mannigfaltigkeit. Nach dem allgemeinen Charakter der Quantentheorie kann deshalb kein Zweifel bestehen, daß *in diesem Grenzfall die gewöhnliche Mechanik wieder in ihr Recht tritt.* Die Koinzidenz des quantenmäßigen und des klassischen Vorstellungskreises braucht bei großen Quantenzahlen für die strahlungslos verlaufenden

unelastischen Elektronenstöße, die wir hier betrachten, ebensowenig eine vollkommene zu sein, wie für die vom System emittierte Strahlung. In letzterem Fall werden nämlich bekanntlich die Spektrallinien, welche nach Bohrs Korrespondenzprinzip den verschiedenen Partialschwingungen in der Fourierzerlegung der Bewegung entsprechen, nach der klassischen Auffassung *gleichzeitig* beim gleichen Elementarvorgang, in Wirklichkeit aber *unabhängig voneinander* emittiert. Ein analoger Unterschied zwischen der quantentheoretischen und der klassischen Auffassung könnte eventuell auch bei den strahlungslosen unelastischen Zusammenstößen selbst bei großen Quantenzahlen bestehen bleiben. Die gewöhnliche Mechanik liefert nämlich den Verlauf des Stoßes zwangläufig als Funktion seiner Anfangsbedingungen und es erscheint fraglich, ob dieser zwangläufige Zusammenhang der Wirklichkeit entspricht. Die Gültigkeit der gewöhnlichen Mechanik bei unelastischen Zusammenstößen im Fall der großen Quantenzahlen ist vielmehr so zu verstehen:

Die gewöhnliche Mechanik gestattet in diesem Fall denjenigen Bruchteil einer gegebenen Zahl von Zusammenstößen zu berechnen, bei dem eine Energieabgabe bzw. -aufnahme des stoßenden Elektrons erfolgt, die zwischen W und $W + dW$ liegt. Die Anfangsenergie des Elektrons ist dabei als fest gegeben zu denken, während über die sonstigen Anfangsbedingungen (Richtung der Anfangsgeschwindigkeit, Abstand der Bahnasymptote vom Atomschwerpunkt, Phasen der Bewegung der Elektronen des gestoßenen Atoms) zu mitteln ist.

Diejenigen Bestimmungsstücke, über die hiernach zu mitteln ist, sind nämlich unkontrollierbar, während die Anfangsgeschwindigkeit des stoßenden Elektrons willkürlich variierbar ist. Man kann also den Sinn unseres eben formulierten Postulats auch so fassen, daß die gewöhnliche Mechanik bei unelastischen Zusammenstößen im Fall großer Quantenzahlen *für alle wirklich beobachtbaren Mittelwerte* zu richtigen Resultaten führen soll.

Wenn man von der Übereinstimmung der gewöhnlichen Mechanik mit der Wirklichkeit bei großen Quantenzahlen, ganz analog wie es Bohr für die Ausstrahlung tut, auf den Fall kleiner Quantenzahlen extrapoliert, kommt man dazu, für unelastische Zusammenstöße von freien Elektronen mit

Atomen oder Molekülen und von Atomen oder Molekülen untereinander statt der Koinzidenz in analogem Sinne eine *Korrespondenz* zwischen den Ergebnissen der gewöhnlichen Mechanik und der Wirklichkeit zu verlangen: *Die gewöhnliche Mechanik muß ein (wenigstens ungefähres) Maß geben für die relative Häufigkeit der verschiedenen quantenenergetisch möglichen unelastischen Stöße (bei gegebener Anfangsenergie des stoßenden Elektrons).* Der Inhalt dieser Aussage möge *mechanisches Korrespondenzprinzip* genannt werden. Die gewöhnliche Mechanik liefert den Verlauf des Stoßes zwangläufig als Funktion seiner Anfangsbedingungen. Nach der Quantentheorie ist dagegen die Frage nach der relativen Häufigkeit der verschiedenen Arten von unelastischen Stößen, die im gegebenen Falle energetisch möglich sind, eine *statistische*. Ungeachtet dieses Unterschiedes der Auffassung müssen wir also verlangen, daß die gemäß den beiden Betrachtungsweisen zu erwartenden Resultate im Mittel übereinstimmen, genau für große Quantenzahlen und annähernd auch für kleine Quantenzahlen.

Wie weit diese Annäherung reicht, kann nur die weitere Verfolgung der Theorie und die Erfahrung lehren. Ersterer stehen zurzeit noch die großen rechnerischen Schwierigkeiten im Wege, die bei der Verfolgung des unelastischen Stoßvorganges auf Grund der gewöhnlichen Mechanik auftreten. Infolgedessen ist es uns bisher nicht möglich gewesen, aus dem mechanischen Korrespondenzprinzip ins einzelne gehende quantitative Folgerungen zu ziehen. Wir hoffen jedoch, auf die Frage der Ausbeute an unelastischen Zusammenstößen als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons und auf die Frage der sogenannten Anregungsfunktion der Spektrallinien im Zusammenhang mit dem mechanischen Korrespondenzprinzip noch bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

Es gibt jedoch ein einfaches Ergebnis allgemeiner Art, welches aus diesem Prinzip sofort gewonnen werden kann. Nach der gewöhnlichen Mechanik gibt es zu jedem Stoß einen *inversen*, der aus ersterem durch Umkehr der Zeit hervorgeht. Man muß deshalb verlangen, daß tatsächlich zu jedem quantentheoretisch möglichen Stoß auch der inverse vorkommen kann (*Prinzip der Umkehrbarkeit*). Es ist dies zugleich die notwendige und hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines

thermischen Gleichgewichts zwischen freien Elektronen und Atomen oder Molekülen in verschiedenen Anregungszuständen. Die Forderung der Existenz eines thermischen Gleichgewichts ist also mit den Folgerungen aus dem mechanischen Korrespondenzprinzip im Einklang.

So wird man unmittelbar zu den von Klein und Rosseland[1]) auf Grund von Betrachtungen über das Wärmegleichgewicht zwischen Atomen und freien Elektronen geforderten „Stößen zweiter Art" geführt. Diese bestehen darin, daß ein Elektron, welches auf ein angeregtes Atom trifft, einen Geschwindigkeitszuwachs erfahren kann, während gleichzeitig das Atom ohne Ausstrahlung in einen Quantenzustand kleinerer Energie übergeht. Ebenso muß z. B. auch der zur gewöhnlichen Ionisation inverse Vorgang möglich sein: Bei gleichzeitigem Auftreffen von zwei Elektronen auf ein positives Atomion muß es vorkommen können, daß eines von diesen ohne Auftreten von Strahlung abgefangen wird, während das zweite einen entsprechenden Zuwachs an kinetischer Energie erfährt.[2]) Jenes entspricht beim gewöhnlichen, umgekehrten Vorgang dem durch Ionisation befreiten, dieses dem primären Elektron, welches nach der Ionisation mit verminderter Energie das Atomsystem ebenfalls wieder verläßt.

Das mechanische Korrespondenzprinzip gestattet ferner das im § 1 hervorgehobene Ausbleiben von gewissen Arten

1) O. Klein und S. Rosseland, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 46. 1921. Der Zusammenhang der Stöße zweiter Art mit der Umkehrbarkeit der Zeit in der gewöhnlichen Mechanik, ist Klein und Rosseland nicht entgangen. Sie sagen darüber: „Eine Analogie zu dem Auftreten beider Arten von Stößen hätte man in einem gedachten mechanischen Modell der Zusammenstöße; denn auf Grund der prinzipiellen Umkehrbarkeit der durch die Gesetze der gewöhnlichen Mechanik beschriebenen Vorgänge wären bei diesem Modell sowohl solche Stöße möglich, bei denen das stoßende Teilchen Energie verliert, wie solche, bei denen es Energie gewinnt. Es muß aber hervorgehoben werden, daß nach der Quantentheorie das Verhalten von Atomsystemen während der Zusammenstöße nicht im einzelnen mittels der gewöhnlichen Mechanik beschrieben werden kann." Der Gedanke an eine Korrespondenz zwischen der gewöhnlichen Mechanik und der Quantentheorie scheint diesen Autoren aber fern gelegen zu sein, weil sie den Fall großer Quantenzahlen nicht ins Auge gefaßt haben.

2) Zur selben Forderung ist auf etwas anderem Wege unabhängig vom Verfasser auch Hr. Prof. Franck gelangt (nach freundlicher, mündlicher Mitteilung).

von unelastischen Elektronenstößen, wie z. B. der Dissoziation von Molekülen in unangeregte Atome, wenigstens im Prinzip zu verstehen, wenn auch der Nachweis im einzelnen wegen unserer Unkenntnis der Molekularmodelle und der analytischen Schwierigkeiten der Verfolgung des unelastischen Stoßes gemäß der gewöhnlichen Mechanik zurzeit noch nicht gelingt. Man kann nämlich annehmen, daß diese Typen von Stößen sich als unmöglich herausstellen werden, wenn man gemäß der klassischen Mechanik rechnet. In diesem Fall würde nun das mechanische Korrespondenzprinzip die Form eines *Auswahlprinzips* annehmen und diese Arten von Stößen auch für die Wirklichkeit verbieten.

Wir wollen nun die Stabilitätsfragen verlassen und als Abschluß der allgemeinen Betrachtungen zur Vorbereitung für die späteren Rechnungen einen allgemeinen Satz beweisen, der sich auf die funktionale Abhängigkeit der Energie von den Quantenzahlen bei beliebigen bedingt periodischen Systemen bezieht.

§ 4. Die Energie als eine ständig anwachsende Funktion der Phasenintegrale.

Bei den meisten Problemen der Atomphysik kommt es letzten Endes darauf an, die Energie als Funktion der Quantenzahlen zu ermitteln, und zwar ist insbesondere diejenige Quantenbahn von Interesse, welcher die kleinste Energie zukommt. Bei den einfachsten Modellen gelingt es ohne weiteres, eine geschlossene Formel für die Energie als Funktion der Quantenzahlen zu finden. Es gibt aber auch bedingt-periodische Systeme, bei denen dies aus rechnerischen Gründen nicht möglich ist; und wie wir sehen werden, gehört auch das H_2^+ zu diesen. Für diese Fälle wird man nach einem allgemeinen Satz suchen, der einen Fingerzeig gibt, bei welchen Werten der Quantenzahlen die Bahn mit der kleinsten Energie zu suchen ist. Ein solcher Satz kann nun in der Tat gefunden werden. Wir wollen nämlich zeigen, daß bei jedem bedingt-periodischen System die Energie eine ständig anwachsende Funktion der zu quantelnden Phasenintegrale J_k ist:

$$(2)\quad \begin{cases} H(J_1', \ldots J_f') > H(J_1, \ldots J_f), \\ \text{wenn zugleich} \\ J_1' > J_1, \ldots J_f' > J_f. \end{cases}$$

Dabei sind die J_k als positiv angenommen, was insbesondere bei zyklischen Koordinaten zu beachten ist.

Zum Beweise genügt es offenbar zu zeigen, daß stets

$$\frac{\partial H}{\partial J_k} > 0 \tag{3}$$

ist. Nach den mechanischen Gleichungen ist aber

$$\frac{\partial H}{\partial J_k} = \frac{d w_k}{d t},$$

wenn $w_1 \ldots w_f$ die zu den $J_1 \ldots J_f$ kanonisch konjugierten Winkelvariablen bedeuten. Daß nun diese letzteren gemäß ihrer Definition bei der Bewegung mit der Zeit zu- und nicht abnehmen, kann leicht eingesehen werden. Die Wirkungsfunktion

$$S = \sum_k \int p_k \, dq_k = 2 \int E_{\text{kin.}} \, dt$$

wächst nämlich ständig mit der Zeit bei einer bestimmten mechanischen Bewegung, da der Integrand $E_{\text{kin.}}$ wesentlich positiv ist. Da nun einer Zunahme der Wirkungsfunktion um J_k nach der Definition

$$w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k} \tag{4}$$

der Winkelvariablen eine Zunahme von w_k um 1 entspricht, müssen auch die w_k während der Bewegung zunehmen. Hiermit ist das Theorem (2) bewiesen.[1]) Man verifiziert es leicht für das H-Atom,

$$H = -\frac{R h^2}{J^2}$$

(Balmerformel) und für den Rotator,

$$H = +\frac{J^2}{8 \pi^2 A}$$

(Deslandressche Formel).

Für die spätere Anwendung müssen wir dessen Gültigkeitsbereich noch erweitern. Wir wollen deshalb jetzt folgende allgemeinere Voraussetzungen über das mechanische System zugrunde legen. Das System sei strenggenommen nicht be-

---

1) Ein direkter Beweis von (3) durch Ausrechnen von $\partial H / \partial J_k$ auf Grund einer von Stäckel angegebenen Formel findet sich im Anhang der Münchener Dissertation des Verfassers.

dingt periodisch. Bei einer bestimmten Klasse von mechanisch möglichen Bewegungen mögen jedoch gewisse Koordinaten q_i des Systems bloß mit sehr kleiner Amplitude um bestimmte Mittelwerte c_i schwanken, so daß die q_i näherungsweise als konstant betrachtet werden können und auch der Anteil dieser Koordinaten an der kinetischen Energie vernachlässigt werden kann. (In unseren späteren Anwendungen werden die q_i den Ort der Atomkerne im H_2^+ charakterisieren und die Vernachlässigung wird die Mitbewegung dieser Atomkerne betreffen.) Man kann dann für diese Klasse von Bahnen das mechanische System durch ein anderes System ersetzen, das eine geringere Zahl f von Freiheitsgraden hat, als das ursprüngliche, dafür aber eine gewisse Zahl von Parametern c_i enthält. Wir wollen nun annehmen, daß dieses „Ersatzsystem" bedingt periodisch ist und zwar bei beliebigen, auf den mechanischen Bahnen des Systems konstanten Werten der Parameter c_i.

Die Integration der Bewegungsgleichungen ergibt dann die Energie H als Funktion der zu quantelnden Phasenintegrale und der Parameter:

$$H = H(J_1, \ldots J_f, c). \tag{5}$$

Die Parameter c_i bestimmen sich aus der Bedingung, daß die zugehörige mechanische Bahn des Ersatzsystems wirklich als Grenzfall aus der Bewegung des ursprünglichen Systems hervorgeht. Diese Bedingung besagt einfach, *daß die an diesen Parametern angreifenden Kräfte im Zeitmittel verschwinden müssen*:

$$\overline{\frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c_i}} = 0.^1) \tag{6}$$

Es folgt dies aus der Bemerkung, daß im ursprünglichen System jedenfalls

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

also

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial q_i}} = 0$$

sein muß. Da nun nach Voraussetzung q_i nur wenig um den konstanten Wert c_i schwankt, kann $\overline{\partial H/\partial q_i}$ konsequenterweise

1) In unseren späteren Anwendungen wird (6) aussagen, daß die auf die *Atomkerne* wirkenden Kräfte im Zeitmittel verschwinden.

durch $\overline{\partial H(p, q, c)/\partial c_i}$ ersetzt werden. Die Bedingung (6) bestimmt die Parameter ihrerseits als Funktionen der Phasenintegrale:

$$c_i = c_i(J_1, \ldots . J_f). \tag{7}$$

Trägt man diese Funktionen in (5) ein, so erhält man einen neuen Ausdruck

$$H = \overline{H}(J_1, \ldots . J_f) \tag{8}$$

für die Energie als Funktion der Quantenzahlen, der eigentlich erst das energetische Verhalten des mechanischen Systems in seinen verschiedenen Quantenzuständen charakterisiert.

Nun fragen wir, ob das Theorem (2) für unser System gültig bleibt. Die Anwendung desselben auf das „Ersatzsystem" gibt zunächst nur

$$\left(\frac{\partial H}{\partial J_k}\right)_c > 0, \tag{9}$$

zu beweisen ist aber

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial J_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial J_k}\right)_c + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J \frac{\partial c_i}{\partial J_k} > 0. \tag{10}$$

Es ist aber

$$\left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J = \overline{\frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c_i}}. \tag{11}$$

Denn wenn wir c_i durch einen unendlich langsamen adiabatischen Prozeß um Δc_i verändern, ändert sich H um

$$\Delta H = \overline{\frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c_i}} \Delta c_i,$$

während andererseits die Größen J_k bekanntlich unverändert bleiben, so daß ΔH auch gleichgesetzt werden kann

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J \Delta c_i.$$

Die Richtigkeit von (11) erhellt daraus unmittelbar.[1]) Die Bedingungen (6) für die Parameter c_i können deshalb auch geschrieben werden

$$\left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J = 0. \tag{6a}$$

1) Im Anhang der Münchener Dissertation des Verfassers wird auch eine Verifikation dieser Beziehung durch direkte Berechnung von $\left(\frac{\partial H}{\partial c_i}\right)_J$ gegeben.

Sie lehren im Hinblick auf (10), *daß für unser mechanisches System ein Unterschied zwischen* $\left(\frac{\partial H}{\partial J_s}\right)_c$ *und* $\frac{\partial \overline{H}}{\partial J_s}$ *gar nicht vorhanden ist. Damit ist jetzt auch das Theorem* (2) *für unser System voll bewiesen.*

Man kann der Aussage (6a) eine einfache, anschauliche Interpretation geben. Denken wir uns für den Moment der Einfachheit halber speziell nur eines der Phasenintegrale J, etwa J_1, variabel, die anderen fest, sei ferner bloß *ein* Parameter c vorhanden, und denken wir uns H und J_1 als Koordinaten einer HJ_1-Ebene. Dann stellt (5) in dieser Ebene eine Kurvenschar $H = H(J_1, c)$ mit dem Parameter c dar. Jede Kurve der Schar gibt die Energie als Funktion von J_1 bei gegebenem Parameter. Aus (6) erhalten wir ferner eine neue Kurve $H = \overline{H}(J_1)$, die erst den eigentlichen Zusammenhang der Energie unseres Systems mit dem Phasenintegral J_1 angibt. Die Beziehung (6a) sagt dann aus, *daß die Kurve* $\overline{H} = H(J_1)$ *die Enveloppe der Kurvenschar* $H = H(J_1, c)$ *ist.* Im § 7 werden wir diese etwas abstrakten Erörterungen durch ein Beispiel verdeutlichen.

Haben wir auf diese Weise unser Theorem ausgedehnt auf Systeme mit Parametern, die aus Gleichgewichtsbedingungen bestimmt werden, so müssen wir in anderer Hinsicht dessen Gültigkeitsbereich einschränken. Wir werden es nämlich mit einem mechanischen System zu tun haben, dessen Bahnen in verschiedene, getrennte Klassen zerfallen, die miteinander nicht stetig zusammenhängen. *Es darf dann das Theorem* (2) *nur auf die Bahnen einer und derselben Klasse angewandt werden*; denn beim Übergang von (3) zu (2) ist der stetige Zusammenhang der miteinander verglichenen Bahnen stillschweigend vorausgesetzt worden.

Nach diesen allgemeinen Vorbereitungen können wir nun zur Diskussion des speziellen mechanischen Problems übergehen.

II. Untersuchung des aus zwei Kernen und einem Elektron bestehenden mechanischen Systems.

§ 5. Zurückführung auf das Problem der zwei festen Zentren mit einer Gleichgewichtsbedingung für die Kerne.

Die Möglichkeit, das aus zwei Kernen und einem Elektron bestehende mechanische System als bedingt periodisch zu be-

handeln, beruht wesentlich darauf, daß die Kerne in erster Näherung als ruhend angenommen werden dürfen. Diese Näherung ist zwar durchaus unzureichend, sobald es sich um die Berechnung des vom H_2^+ emittierten Bandenspektrums handelt (vgl. § 12). Kommt es aber nur auf die allgemeinen energetischen und Stabilitätsverhältnisse des Modells an, so genügt sie vollkommen. Denn infolge der *großen Masse* (M) der Kerne im Vergleich zur Elektronmasse (m) ist die Geschwindigkeit der Kerne stets sehr klein im Vergleich mit der der Elektronen, das Verhältnis beider ist von der Größenordnung m/M und gleiches gilt auch für die Abweichung der wirklichen Energie von der für ruhende Kerne berechneten.

Nehmen wir also die Kerne als ruhend an, so kommen wir zum sogenannten *Problem der zwei festen Zentren*, von dem schon Jacobi[1]) gezeigt hat, daß es durch Separation der Variablen gelöst werden kann. Die Bewegung ist also eine *bedingt-periodische* und die Festlegung der Quantenzustände kann nach den bekannten Regeln erfolgen. Legen wir die z-Achse in die Richtung der Verbindungslinie der Kerne, ist $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$ der Abstand des Elektrons von dieser Achse und r_1, r_2 dessen Abstände von den beiden Kernen, endlich c der halbe Abstand der Kerne voneinander, so sind

$$\lambda = \frac{1}{2}\,\frac{r_1 + r_2}{c}, \qquad \mu = \frac{1}{2}\,\frac{r_1 - r_2}{c} \tag{12}$$

und das Azimut φ um die z-Achse die gesuchten Separationskoordinaten. Wir haben auf der rechten Seite gleich durch c dividiert, um λ und μ dimensionslos zu machen, was für die

---

1) Jacobi, Vorlesungen über Dynamik, S. 221ff.; vgl. ferner die ausführliche Behandlung des Problems bei C. L. Charlier, Mechanik des Himmels, 1. 4. Abschnitt.

Eine Anwendung der Quantelung der Bewegung eines Elektrons unter dem Einfluß von zwei festen Zentren auf die Serienspektren der Elemente versuchen F. Tank, Ann. d. Phys. 59, S. 293. 1919 und S. N. Basu, Phil. Mag. 40, S. 619. 1920. (Bei letzterem Autor sind die festen Zentren unendlich benachbart und arten in einen elektrischen Dipol aus.) Es wird hier der Abstand der beiden Zentren als fest gegeben angenommen, während er sich bei uns aus der dynamischen Gleichgewichtsbedingung bestimmt. Auch in anderer Hinsicht ist die Behandlungsweise des Problems bei uns wesentlich abweichend.

späteren Rechnungen von Vorteil sein wird. Die Kurven $\lambda = \text{const}$ sind konfokale Ellipsen, die Kurven $\mu = \text{const}$ konfokale Hyperbeln mit den beiden Kernen als Brennpunkten. Ferner ist stets $\lambda \geqq 1$ und $-1 \leqq \mu \leqq +1$, wie unmittelbar aus der Definition (12) dieser Koordinaten hervorgeht; die Grenzfälle $\lambda = 1$ und $\mu = \pm 1$ entsprechen dabei der Verbindungsstrecke der beiden Kerne bzw. den restlichen Teilen der z-Achse. Zählen wir die z-Koordinate vom Schwerpunkt der beiden Kerne, so ist im Halbraum $z < 0$ $\mu < 0$, im zweiten Halbraum $z > 0$ auch $\mu > 0$. Die ursprünglichen, kartesischen Koordinaten x, y, z des Elektrons hängen durch folgende Relationen mit den Separationskoordinaten λ, μ, φ zusammen:

$$x = \varrho \cos\varphi\,, \qquad y = \varrho \sin\varphi\,,$$

$$\frac{\varrho}{c} = \sqrt{(\lambda - 1)(1 - \mu^2)}, \qquad \frac{z}{c} = \lambda\mu. \tag{13}$$

Mit Berücksichtigung des Wertes

$$E_{\text{pot.}} = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{2c} \tag{14}$$

für die potentielle Energie ergibt sich daraus die Hamiltonsche Funktion zu

$$\begin{cases} H = \dfrac{1}{2mc^2(\lambda^2 - \mu^2)}\Big[(\lambda^2 - 1)\,p_\lambda^{\,2} + (1 - \mu^2)\,p_\mu^{\,2} \\ \qquad + \left(\dfrac{1}{\lambda^2 - 1} + \dfrac{1}{1 - \mu^2}\right) p_\varphi^{\,2}\Big] - \dfrac{2e^2}{c}\,\dfrac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} + \dfrac{e^2}{2c}\,. \end{cases} \tag{15}$$

Man erkennt daraus sofort die Möglichkeit der Separation der Variablen. Ist W die Energiekonstante und α_1 definiert durch

$$W = -\frac{\alpha_1}{2mc^2} + \frac{e^2}{2c}, \tag{16}$$

so erhält man zunächst

$$\begin{cases} (\lambda^2 - 1)\,p_\lambda^{\,2} = -\alpha_1\lambda^2 - \dfrac{\alpha_2^{\,2}}{\lambda^2 - 1} + 4e^2mc\lambda + \alpha_2\,, \\ (1 - \mu^2)\,p_\mu^{\,2} = \alpha_1\mu^2 - \dfrac{\alpha_2^{\,2}}{1 - \mu^2} - \alpha_2\,, \end{cases} \tag{17}$$

oder mit den Abkürzungen

$$A = \frac{\alpha_2^{\,2}}{\alpha_1}, \qquad B = \frac{4e^2mc}{\alpha_1}, \qquad C = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}, \tag{18}$$

$$(19)\quad \begin{cases} F(\lambda) = (-\lambda^2 + B\lambda + C)(\lambda^2 - 1) - A = \\ \qquad -\lambda^4 + B\lambda^3 + (1+C)\lambda^2 - B\lambda - (A+C), \\ G(\mu^2) = (\mu^2 - C)(1-\mu^2) - A = \\ \qquad -\mu^4 + (1+C)\mu^2 - (A+C): \end{cases}$$

$$(17a)\quad p_\lambda = \sqrt{\alpha_1}\frac{\sqrt{F(\lambda)}}{\lambda^2-1},\quad p_\mu = \sqrt{\alpha_1}\frac{\sqrt{G(\mu^2)}}{1-\mu^2},\quad p_\varphi = \alpha_3.$$

α_1, α_2, α_3 sind hierin die drei erforderlichen Integrationskonstanten. Ersetzt man in (16) a_1 gemäß (18) durch $4e^2 m c/B$, so folgt noch

$$(16a)\quad W = -\frac{e^2}{2c}\left(\frac{4}{B} - 1\right) = -\frac{e^2}{2c}\frac{4-B}{B},$$

eine Relation, die wir noch öfters benutzen werden.

Zur Bestimmung der stationären Quantenbahnen hat man die Phasenintegrale

$$(20)\quad J_1 = \oint p_\lambda\, d\lambda,\quad J_2 = \oint p_\mu\, d\mu,\quad J_3 = \int_0^{2\pi} p_\varphi\, d\varphi = 2\pi\alpha_3$$

als Funktionen von α_1, α_2, α_3 zu bilden, indem man für p_λ, p_μ, p_φ die Ausdrücke (19) einsetzt, und sie gleich Vielfachen des Wirkungsquantums h zu setzen:

$$(21)\quad J_1 = n_1 h,\quad J_2 = n_2 h,\quad J_3 = n_3 h.$$

Hierdurch sind die Bahnen des Elektrons bei gegebener Lage der Kerne bestimmt. Es ist jedoch noch eine Bedingung nötig, welche die zu gegebenen Werten von α_1, α_2, α_3 gehörige Lage der Kerne selbst festlegt. Eine solche ergibt sich aus der Bemerkung, daß die Kerne sich jedenfalls im Zeitmittel in einer *Gleichgewichtslage* befinden müssen, damit man von ihrer Bewegung absehen darf und das Modell wirklich dynamisch möglich ist. Oder anders ausgedrückt: *Der zeitliche Mittelwert, der auf die Kerne wirkenden Kraft muß verschwinden*[1]) (vgl. oben § 4). Überdies brauchen nur die z-Komponenten dieser Kräfte betrachtet zu werden, da die zeitlichen Mittelwerte der übrigen Komponenten aus Symmetriegründen stets von selbst verschwinden.

Auf den ersten Blick scheint es, als ob diese Forderung *zwei* Bedingungsgleichungen in sich schließen würde, während

1) Diese Formulierung der Bedingung zur Festlegung des Kernabstandes findet sich bereits ausdrücklich bei M. Planck, Berl. Ber. 1919. S. 914.

doch nur *eine* Unbekannte, der Kernabstand, zu bestimmen ist. Wir zeigen jedoch, daß der zeitliche Mittelwert der auf den zweiten Kern wirkenden Kraft schon von selbst verschwindet, wenn dies beim ersten Kern zutrifft. Ist $\mathfrak{K}_1$ die (in einem bestimmten Augenblick) auf den ersten Kern, $\mathfrak{K}_2$ die auf den zweiten Kern, $\mathfrak{K}_e$ die auf das Elektron ausgeübte Kraft, so ist nach dem Schwerpunktssatz

$$\mathfrak{K}_1 + \mathfrak{K}_2 + \mathfrak{K}_e = 0.$$

Nun wissen wir aber, daß der zeitliche Mittelwert von $\mathfrak{K}_e$ (bei beliebigem Kernabstand) verschwindet, denn es ist, sofern die Geschwindigkeit des Elektrons stets endlich bleibt,

$$\overline{\mathfrak{K}}_{e,z} = m\overline{\frac{d^2z}{dt^2}} = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\left[m\left(\frac{dz}{dt}\right)_T - m\left(\frac{dz}{dt}\right)_0\right] = 0.$$

Daraus ergibt sich aber das gewünschte Resultat, daß die Gleichung $\overline{\mathfrak{K}}_1 = 0$ die andere Gleichung $\overline{\mathfrak{K}}_2 = 0$ zur Folge hat.

Wir wollen der Bedingung für den Kernabstand noch eine andere Fassung geben, die sich für die spätere Rechnung als bequemer erweisen wird als die ursprüngliche Form $\overline{\mathfrak{K}}_1 = \overline{\mathfrak{K}}_2 = 0$. Nach einem bekannten Satz[1]) gilt für die Mittelwerte der kinetischen und der potentiellen Energie eines Systems von Teilchen, die mit Coulombschen Kräften aufeinander wirken, die Beziehung

$$2\,E_{\text{kin.}} = -\,E_{\text{pot.}}, \tag{22}$$

oder

$$E_{\text{kin.}} = -\,W, \tag{22a}$$

oder endlich

$$E_{\text{pot.}} = 2\,W. \tag{22b}$$

Nehmen wir hierin in unserem Fall für $E_{\text{kin.}}$ bloß die kinetische Energie *des Elektrons*, so spricht sie die Bedingung dafür aus, daß der zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie der Kerne vernachlässigt werden kann. Aus mechanischen Gründen kann diese Bedingung dann und nur dann erfüllt sein, wenn sich die Kerne im Zeitmittel in einer Gleichgewichtslage befinden. Es ist auch in der Tat leicht nachzuweisen, daß $\overline{\mathfrak{K}}_1 = \overline{\mathfrak{K}}_2 = 0$ eine mathematische Folge von (22) ist und umgekehrt.

---

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 472.

Seien nämlich $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_2$, $\mathfrak{r}_e$ die Radienvektoren vom Koordinatenursprung zu den beiden fest gedachten Kernen und zum Elektron, so gilt zunächst, da $E_{\text{pot.}}$ eine homogene Funktion -1. Grades der Koordinaten der Kerne und des Elektrons ist und wegen

$$\mathfrak{K}_{1x} = -\frac{\partial E_{\text{pot.}}}{\partial x_1}, \quad \ldots \quad \mathfrak{K}_{ex} = -\frac{\partial E_{\text{pot.}}}{\partial x_e}$$

die Relation

$$(\mathfrak{K}_1 \mathfrak{r}_1) + (\mathfrak{K}_2 \mathfrak{r}_2) + (\mathfrak{K}_e \mathfrak{r}_e) = E_{\text{pot.}}.$$

Ferner folgt aus dem Virialsatz

$$\overline{(\mathfrak{K}_e \mathfrak{r}_e)} = -2 E_{\text{kin.}},$$

folglich ist

$$2\overline{E_{\text{kin.}}} + \overline{E_{\text{pot.}}} = (\overline{\mathfrak{K}}_1 \mathfrak{r}_1) + (\overline{\mathfrak{K}}_2 \mathfrak{r}_2).$$

Da weiterhin nach der früheren Bemerkung stets $\overline{\mathfrak{K}}_1 + \overline{\mathfrak{K}}_2 = 0$ ist, kann die letzte Gleichung auch geschrieben werden

$$(23) \qquad 2\overline{E_{\text{kin.}}} + \overline{E_{\text{pot.}}} = (\overline{\mathfrak{K}}_1, \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2) = (\overline{\mathfrak{K}}_2, \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1),$$

woraus die behauptete Äquivalenz zwischen (22) und der Bedingung $\overline{\mathfrak{K}}_1 = \overline{\mathfrak{K}}_2 = 0$ unmittelbar abgelesen werden kann. Es folgt daraus auch weiter bezüglich der Vorzeichen: *Wenn die Abstoßung der Kerne die Anziehung der Kerne durch das Elektron im Zeitmittel überwiegt, gilt*

$$(24) \qquad 2\overline{E_{\text{kin.}}} > -\overline{E_{\text{pot.}}}, \quad \overline{E_{\text{kin.}}} > -\tau, \quad \overline{E_{\text{pot.}}} < 2\tau.$$

Es ist interessant, daß die bekannte Beziehung (22) hier als Gleichgewichtsbedingung für die Kerne fungiert. Dies gilt nicht nur für das H_2^+, sondern für jedes zweiatomige Molekül.

Wir wollen noch eine Vorschrift angeben, wie man allgemein den zeitlichen Mittelwert einer beliebigen Funktion $F(\lambda, \mu, \varphi)$ der Koordinaten auf einer mechanischen Bahn zu bilden hat. Zu diesem Zweck führen wir vorübergehend die zu den Phasenintegralen J_k kanonisch konjugierten *Winkelvariablen* w_k ein. Wie aus der allgemeinen Theorie der bedingtperiodischen Systeme bekannt ist und schon im vorigen Paragraphen benutzt wurde, erhält man sie aus der Wirkungsfunktion

$$S = \int^{\lambda} p_\lambda d\lambda + \int^{\mu} p_\mu d\mu + \int^{\varphi} p_\varphi d\varphi,$$

worin die Integrale über eine mechanische Bahn zu erstrecken sind und S als Funktion von λ, μ, φ und α_1, α_2, α_3 oder besser J_1, J_2, J_3 zu denken ist, nach der Regel

$$w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}. \tag{4}$$

Diese Winkelvariablen haben bekanntlich die Eigenschaft, daß sie lineare Funktionen der Zeit sind und daß die Koordinaten λ, μ, φ *periodische* Funktionen von ihnen sind mit der Periode 1. Infolge des letztgenannten Umstandes ist auch jede eindeutige Funktion $Q(\lambda, \mu, \varphi)$ der Koordinaten eine periodische Funktion der w_k, woraus man, wie allgemein schon Burgers bemerkt hat, leicht schließen kann, daß der zeitliche Mittelwert $\overline{Q}$ von Q gegeben ist durch

$$\overline{Q} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 Q \, dw_1 \, dw_2 \, dw_3 \tag{25}$$

oder wenn wir λ, μ, φ statt w_1, w_2, w_3 als Integrationsvariable einführen

$$\overline{Q} = \oint \oint \int_0^{2\pi} Q \frac{\partial (w_1, w_2, w_3)}{\partial (\lambda, \mu, \varphi)} \, d\lambda \, d\mu \, d\varphi. \tag{25a}$$

Die hier auftretende Funktionaldeterminante hat nach (4) den Wert

$$\frac{\partial (w_1, w_2, w_3)}{\partial (\lambda, \mu, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial J_1 \partial \lambda}, \cdots \frac{\partial^2 S}{\partial J_3 \partial \lambda} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial J_1 \partial \varphi}, \cdots \frac{\partial^2 S}{\partial J_3 \partial \varphi} \end{vmatrix} = \frac{\partial (p_\lambda, p_\mu, p_\varphi)}{\partial (J_1, J_2, J_3)} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial (p_\lambda, p_\mu)}{\partial (J_1, J_2)}.$$

Führen wir darin für die praktische Ausrechnung wieder α_1, α_2, α_3 statt J_1, J_2, J_3 ein, so ergibt sich weiter

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial (w_1, w_2, w_3)}{\partial (\lambda, \mu, \varphi)} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial (p_\lambda, p_\mu)}{\partial (\alpha_1, \alpha_2)} : \frac{\partial (J_1, J_2)}{\partial (\alpha_1, \alpha_2)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\partial (p_\lambda, p_\mu)}{\partial (\alpha_1, \alpha_2)} : \oint \oint \frac{\partial (p_\lambda, p_\mu)}{\partial (\alpha_1, \alpha_2)} \, d\lambda \, d\mu. \end{aligned} \right. \tag{26}$$

Den Wert der letzteren Determinante erhält man durch Einführung der Ausdrücke (17) für p_λ, p_μ zu

$$\frac{\partial (p_\lambda, p_\mu)}{\partial (\alpha_1, \alpha_2)} = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1 F(\lambda)} \sqrt{\alpha_1 G(\mu^2)}} \begin{vmatrix} -\lambda^2, 1 \\ \mu^2, -1 \end{vmatrix} = \frac{\lambda^2 - \mu^2}{\sqrt{\alpha_1 F(\lambda)} \sqrt{\alpha_1 G(\mu^2)}}. \tag{27}$$

Dies in (26) und (25a) eingesetzt, gibt endlich

$$(28)\qquad \bar{Q} = \frac{\frac{1}{2\pi}\oint\oint\int_0^{2\pi} Q(\lambda,\mu,\varphi)\frac{\lambda^2-\mu^2}{\sqrt{F(\lambda)}\sqrt{G(\mu^2)}}\,d\lambda\,d\mu\,d\varphi}{\oint\oint\frac{\lambda^2-\mu^2}{\sqrt{F(\lambda)}\sqrt{G(\mu^2)}}\,d\lambda\,d\mu}.$$

Das Doppelintegral des Nenners läßt sich in die Summe von Produkten zweier einfacher Integrale zerlegen:

$$(28a)\qquad \oint\frac{\lambda^2\,d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}\oint\frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \oint\frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}\oint\frac{\mu^2\,d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}}.$$

Eine entsprechende Zerlegung des Zählers läßt sich nur für spezielle Koordinatenfunktionen Q durchführen. Dies ist z. B. möglich in dem für uns wichtigen Fall, wo für Q die kinetische oder die potentielle Energie genommen wird, da dann $Q(\lambda^2-\mu^2)$ in λ und μ ganz und rational wird.

Wir können nun die Gleichgewichtsbedingung für die Kerne auf diejenige Form bringen, die wir bei den numerischen Rechnungen später verwenden werden. Setzen wir in (22b) für $E_{\text{pot.}}$ den Ausdruck

$$-\frac{2e^2}{c}\,\frac{\lambda}{\lambda^2-\mu^2}+\frac{e^2}{2c},$$

für $\mathfrak{r}$ den Ausdruck (16a) ein, so ergibt sich

$$(29)\qquad \overline{\frac{\lambda}{\lambda^2-\mu^2}} = \frac{2}{B}-\frac{1}{4} = \frac{8-B}{4B}.$$

Setzt man nun für Q in (28) die Funktion

$$\frac{\lambda}{\lambda^2-\mu^2},$$

so folgt als Gleichgewichtsbedingung

$$(29a)\qquad \oint\frac{\lambda\,d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}\oint\frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} = \frac{8-B}{4B}\left\{\oint\frac{\lambda^2\,d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}\oint\frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \oint\frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}\oint\frac{\mu^2\,d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}}\right\}.$$

Zuweilen ist es auch zweckmäßig, die Gleichgewichtsbedingung in ihrer ursprünglichen Form $\overline{\mathfrak{K}_1} = \overline{\mathfrak{K}_2} = 0$ zu verwenden. Da nach dem früher Gezeigten $\overline{\mathfrak{K}_1} + \overline{\mathfrak{K}_2} \equiv 0$ für beliebigen Kernabstand gilt, können wir auch schreiben $\overline{\mathfrak{K}_{2z}} - \overline{\mathfrak{K}_{1z}} = 0$.

Nun ist $\mathfrak{K}_{1z} = \frac{e^2}{r^2}\frac{z_s + c}{r_1} - \frac{e^2}{4c^2}$, $\mathfrak{K}_{2z} = \frac{e^2}{r^2}\frac{z_s - c}{r_2} + \frac{e^2}{4c^2}$, $r_1/c = \lambda + \mu$, $r_2/c = \lambda - \mu$ und nach (13) $z = \lambda\mu c$, also schreibt sich die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\overline{\lambda\mu - 1}}{(\lambda - \mu)^2} - \frac{\overline{\lambda\mu + 1}}{(\lambda + \mu)^2} + \frac{1}{2} = 0. \tag{30}$$

Wir bemerken noch, daß unser mechanisches System zu dem im vorigen Paragraphen betrachteten allgemeinen Typus gehört. Das Problem der zwei festen Zentren ist in der dortigen Terminologie das „Ersatzsystem" mit dem (halben) Kernabstand c als Parameter. In der Tat kann die Gleichgewichtsbedingung auch wie in (6) geschrieben werden, denn es ist nach (15):

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c} &= -\frac{1}{c}(2E_{\text{kin.}} + E_{\text{pot.}}) = -\frac{1}{c}(E_{\text{kin.}} + \tau) \\ &= -\frac{1}{c}(2\tau - E_{\text{pot.}}). \end{aligned}\right. \tag{31}$$

Hätten wir λ und μ nicht dimensionslos gewählt wie in (12), so wäre sogar

$$-\frac{\partial H(p, q, c)}{\partial c}$$

schon vor der Bildung des zeitlichen Mittelwertes gleich der (doppelten) Kraft auf die Kerne geworden.

§ 6. Die verschiedenen Bahntypen des Problems der zwei festen Zentren.

Aus der allgemeinen Theorie der bedingt-periodischen Systeme geht hervor, daß die allgemeinste im Endlichen bleibende Bahn beim Problem der zwei festen Zentren einen Rotationskörper mit der z-Achse als Rotationsachse überall dicht erfüllt, der begrenzt ist von zwei Zonen von Rotationsellipsoiden $\lambda = \text{const}$ und zwei Zonen von Rotationshyperboloiden $\mu = \text{const}$. Diese bestimmen sich aus den Wurzeln der Gleichungen

$$F(\lambda) = 0 \quad \text{und} \quad G(\mu^2) = 0;$$

es kommt noch hinzu, daß im Innern des dicht erfüllten Gebietes $F(\lambda)$ und $G(\mu^2)$ positiv sein müssen. Die Gestalt der Bahn kann demnach durch rein algebraische Betrachtungen ermittelt werden.

Es gibt hierbei zahlreiche Spezialfälle, wo die Bahn einen einfacheren Typus annimmt, welche wir besonders ins Auge fassen müssen. Zunächst kann man die Bahnen in zwei Hauptgruppen teilen, die ebenen und die räumlichen. In ersteren ist $p_\varphi = 0$ und das Elektron bleibt dauernd in der gleichen, auch durch die beiden Kerne gehenden Ebene. In letzteren ist p_φ von 0 verschieden und die durch die beiden Kerne und das Elektron gelegte Ebene rotiert dauernd um die z-Achse.

a) *Ebene Bahnen.*

Die verschiedenen Bahntypen, die diesem Fall entsprechen, sind wohlbekannt und werden z. B. im einzelnen diskutiert von Charlier.[1]) Wir können deshalb wegen der Ableitungen

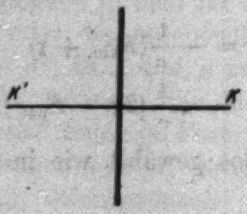


Fig. 1.

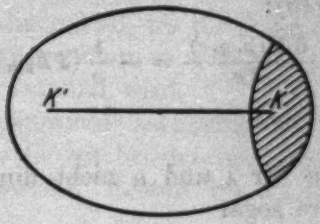


Fig. 2.

auf dessen Darstellung verweisen und begnügen uns damit, die Resultate anzuführen. Beschränken wir uns auf Bahnen, die im Endlichen bleiben, so haben wir zu unterscheiden:

1. *Pendelbahn.* Das Elektron pendelt auf der Geraden $z = 0$, $\varphi = \text{const}$ hin und her (Fig. 1).

2. *Satellitenbahn.* Das Elektron bewegt sich innerhalb eines durch einen Ellipsen- und einen Hyperbelbogen begrenzten Gebietes, welches den *einen* Kern einschließt. Diesem Kern kommt das Elektron im Laufe der Zeit beliebig nahe (Fig. 2).

3. *Lemniskatenbahn.* Das Elektron erfüllt das ganze Gebiet im Innern einer Ellipse überall dicht, indem es sich lemnis-

1) C. L. Charlier, Mechanik des Himmels, 1. 4. Abschnitt, vgl. insbesondere die Zusammenstellung in § 7, S. 152ff. Von dort sind auch die Figg. 2, 3 und 4 entnommen. Die dort angestellten Überlegungen sind für unsere Zwecke für den Fall zu spezialisieren, daß die beiden Anziehungszentren *gleich* sind, was bei Charlier nicht als notwendig vorausgesetzt wird.

katenähnlich um beide Kerne herum bewegt und beiden Kernen im Laufe der Zeit beliebig nahe kommt (Fig. 3).

4. *Planetenbahn.* Das Elektron bewegt sich zwischen zwei Ellipsen $\lambda = \text{const}$ und erfüllt dieses Gebiet überall dicht (Fig. 4).

b) *Räumliche Bahnen.*

Wir haben bisher neben dem Kernabstand c die Größen a_1, a_2, a_3 als unabhängige Parameter angenommen, welche die Gestalt der Bahn bestimmen. Es ist jedoch rechnerisch bequemer, *statt a_1, a_2, a_3 die Wurzeln der Gleichungen $F(\lambda) = 0$ und $G(\mu^2) = 0$ als die ursprünglichen Parameter anzusehen,* da

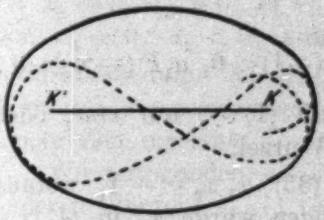


Fig. 3.

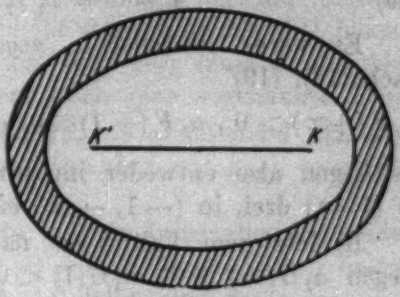


Fig. 4.

sich a_1, a_2, a_3 rational durch diese ausdrücken, das Umgekehrte aber nicht gilt. Nur hat man zu beachten, daß Abhängigkeiten zwischen diesen Wurzeln bestehen, da nur drei von ihnen voneinander unabhängig sein können. Wir wollen nun diese Relationen zwischen den Wurzeln berechnen und auch untersuchen, in welchen Intervallen sie liegen können. Dabei ergeben sich dann von selbst die verschiedenen Typen von räumlichen Bahnen. Wir werden dabei die folgende Bemerkung wesentlich heranziehen: Damit überhaupt den betreffenden Werten für die Wurzeln eine mögliche Bewegung entspricht, muß $a_1 F(\lambda)$ in einem Teil des Intervalls $(1, \infty)$ $a_1 G(\mu^2)$ in einem Teil des Intervalls $(0,1)$ positiv sein, da nach (17a) im gegenteiligen Fall p_λ und p_μ imaginär würden.

Wir bezeichnen die Wurzeln von $F(\lambda)$ mit λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 und die von $G(x)$ mit x_1, x_2, indem wir also

$$\mu^2 = x^{1)} \tag{32}$$

1) Diese Bezeichnung wird wohl zu keinen Verwechslungen Anlaß geben, da die in (13) eingeführte Koordinate x im folgenden nicht mehr vorkommen wird.

setzen. Dann wird nach (19)

$$(33_1) \qquad F(\lambda) = -(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2)(\lambda - \lambda_3)(\lambda - \lambda_4),$$

$$(33_2) \qquad G(x) = -(x - x_1)(x - x_2).$$

Die Gleichheit der Koeffizienten von λ^3 und $-\lambda$ im Ausdruck für $F(\lambda)$ und die der konstanten Glieder in $F(\lambda)$ und $G(\mu^2)$ liefert

$$(34) \qquad \begin{cases} B = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 = -(\lambda_1\lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2\lambda_4 \\ \qquad\qquad + \lambda_1\lambda_3\lambda_4 + \lambda_2\lambda_3\lambda_4) \end{cases}$$

und

$$(35) \qquad A + C = x_1 x_2 = \lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4.$$

Es werde zunächst a_1 *negativ* angenommen. Dann ist nach (18), (19)

$$a_1 F(+\infty) > 0, \; a_1 F(+1) < 0, \; a_1 F(-1) < 0, \; a_1 F(-\infty) > 0.$$

Es liegen also entweder im Intervall $(1, \infty)$ nur *eine*, oder in $(1, \infty)$ drei, in $(-1, -\infty)$ *eine* Wurzel.

In letzterem Fall wäre nach (35) $x_1 x_2 < -1$, woraus wegen $a_1 G(\infty) > 0$, $a_1 G(1) < 0$ folgen würde x_1 in $(1, \infty)$, x_2 in $(-\infty, 0)$, d. h. $G(x)$ negativ in $(0, 1)$, eine Bewegung wäre nicht möglich. Es kann also nur *eine* Wurzel λ_1 von F in $(1, \infty)$ liegen, d. h. $F(\lambda)$ ist positiv in (λ_1, ∞), negativ in $(1, \lambda_1)$, λ läuft von λ bis ∞, die Bahn bleibt nicht im Endlichen. Ähnlich beweist man für $a_1 = 0$, daß die Bahn nicht im Endlichen bleibt. *Es muß also a_1 positiv sein, damit die Bahn im Endlichen bleibt. Nach* (18) *ist dann auch $A > 0$ und $B > 0$.*

Jetzt ist $F(+\infty) < 0$, $F(1) < 0$, so daß in $(1, \infty)$ eine gerade Anzahl von Wurzeln liegen muß, also da in diesem Intervall $F(\lambda)$ nicht durchweg negativ sein kann, entweder 2 oder 4 Wurzeln. Letzteres würde aber der Gleichung (34) widersprechen. Wir erhalten also das Resultat: *Im Intervall $(1, \infty)$ liegen gerade zwei Wurzeln λ_1, λ_2 von $F(\lambda)$, zwischen denen $F(\lambda)$ positiv ist.*

Ferner ist $G(1) < 0$, $G(\infty) < 0$, so daß in $(1, \infty)$ eine gerade Zahl, d. h. keine oder zwei Wurzeln liegen müssen. Im zweiten Fall wäre $G(x)$ in $(0, 1)$ durchweg negativ, eine Bewegung also unmöglich, es kann also in $(1, \infty)$ keine Wurzel liegen. Es sind daher zwei Fälle möglich:

I. x_1 und x_2 liegen beide in $(0, 1)$,

II. x_1 liegt in $(0, 1)$, x_2 in $(-\infty, 0)$ ist also negativ.

Im Fall I oszilliert x zwischen x_1 und x_2, μ also zwischen $+\sqrt{x_1}$ und $+\sqrt{x_2}$ oder zwischen $-\sqrt{x_1}$ und $-\sqrt{x_2}$. Die Bahn bleibt stets auf einer bestimmten Seite der Mittelebene $\mu = 0$, wir bezeichnen sie als *unsymmetrisch*. Im Fall II oszilliert $\mu^2 = x$ zwischen 0 und x_1, μ zwischen $-\sqrt{x_1}$ und $+\sqrt{x_1}$.[1]) Die Bahn verläuft *symmetrisch* zur Mittelebene $\mu = 0$. Wir heben noch den Grenzfall

$$\text{III. } x_1 = 0 \quad \text{oder} \quad x_2 = 0$$

hervor. Ihm entspricht eine Bewegung, bei der dauernd $\mu = 0$ bleibt, d. h. die Bahn bleibt ständig in der Mittelebene. Ist $x_2 = 0$, $x_1 > 0$, so entspricht ihm aber (zum Unterschied von $x_1 = 0$, $x_2 < 0$) außerdem noch eine sogenannte Limitationsbewegung, bei der μ von $\sqrt{x_1}$ an abnehmend sich dem Wert $\mu = 0$ asymptotisch nähert, ihn aber erst nach unendlich langer Zeit erreicht.

Wir untersuchen endlich, in welchen Intervallen die beiden anderen Wurzeln λ_3, λ_4 von $F(\lambda) = 0$ in diesen Fällen liegen. Aus $F(-\infty) < 0$ und $F(-1) < 0$ folgt, daß in $(-\infty, -1)$ eine gerade Anzahl von Wurzeln liegen muß, d. h. keine oder zwei Wurzeln, ferner wissen wir aus (34), daß mindestens eine der beiden Wurzeln negativ sein muß. Ist die Bahn unsymmetrisch (Fall I, x_2 positiv), so folgt aus (35) $0 < \lambda_3 \lambda_4 < 1$, also gilt für

Fall I: entweder λ_3, λ_4 beide in $(-1, 0)$
oder λ_3, λ_4 konjugiert imaginär mit reellem Teil in $(-1, 0)$.

[Letzteres folgt aus (34)]. Ist die Bahn symmetrisch (x_2 negativ), so folgt aus (35), daß λ_3 und λ_4 verschiedenes Vorzeichen haben, infolgedessen gilt für

Fall II: λ_3 in $(0, 1)$, λ_4 in $(-1, 0)$.

Wir wollen nun λ_3, λ_4 formelmäßig durch λ_1, λ_2, x_1, x_2 ausdrücken, sowie die eine Relation ermitteln, die noch zwischen den letztgenannten Größen besteht. Bildet man den Wert der Funktion $G(x)$ für $x = 1$ einmal nach (19), andererseits

---

1) μ oszilliert deshalb *nicht* zwischen 0 und $\sqrt{x_1}$, weil $\mu = 0$ keine Wurzel von $G(\mu^2) = 0$ ist, also p_μ und $d\mu/dt$ dort von 0 verschieden sind.

nach (33_2) und setzt die erhaltenen Ausdrücke einander gleich, so kommt

$$A = (1 - x_1)(1 - x_2), \tag{36}$$

woraus sich gemäß (35) noch ergibt

$$C = x_1 + x_2 - 1. \tag{37}$$

Setzt man ebenso in (19) und (33_1) $\lambda = +1$ bzw. -1 und vergleicht, so findet man

$$A = (1-\lambda_3)(1-\lambda_4)(\lambda_1-1)(\lambda_2-1) = (1+\lambda_3)(1+\lambda_4)(1+\lambda_1)(1+\lambda_2),$$

also

$$(1 - \lambda_3)(1 - \lambda_4) = \frac{A}{(\lambda_1 - 1)(\lambda_2 - 1)},$$

$$(1 + \lambda_3)(1 + \lambda_4) = \frac{A}{(\lambda_1 + 1)(\lambda_2 + 1)}.$$

Addition gibt

$$1 + \lambda_3 \lambda_4 = A \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)}, \tag{38}$$

Subtraktion

$$\lambda_3 + \lambda_4 = - A \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)}, \tag{39}$$

woraus übrigens noch folgt

$$- \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{1 + \lambda_3 \lambda_4} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{1 + \lambda_1 \lambda_2}, \tag{39a}$$

was auch unmittelbar aus (34) abzulesen ist. Durch (38), (39) sind λ_3, λ_4 als Funktionen von λ_1, λ_2, x_1, x_2 gegeben.

Die zwischen letzteren Größen bestehende Beziehung ergibt sich aus (35), worin nur noch $\lambda_3 \lambda_4$ durch λ_1, λ_2, x_1, x_2 ausgedrückt werden muß. Zu diesem Zweck multipliziere man (38) mit $\lambda_1 \lambda_2$ und ersetze $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4$ durch $x_1 x_2$; man erhält dann

$$\begin{aligned}(40)\quad &(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_1 \lambda_2 + x_1 x_2) \\ &- (1 - x_1)(1 - x_2)(\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2) = 0,\end{aligned}$$

oder nach x_2 aufgelöst

$$x_2 = \frac{(1 - x_1)(\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2) - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)\lambda_1 \lambda_2}{(1 - x_1)(\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2) + (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) x_1}, \tag{41}$$

welche Gleichung natürlich auch richtig bleibt, wenn man x_1 und x_2 vertauscht.

Um auch $B = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4$ (vgl. 34) durch λ_1, λ_2,

x_1, x_2 auszudrücken, braucht man nur für $\lambda_3 + \lambda_4$ den Ausdruck (39) einzusetzen:

$$B = (\lambda_1 + \lambda_2)\left[1 - \frac{(1-x_1)(1-x_2)}{(\lambda_1^2-1)(\lambda_2^2-1)}\right],$$

was nach (40) auch geschrieben werden kann

$$B = (\lambda_1 + \lambda_2)\left[1 - \frac{\lambda_1\lambda_2 + x_1 x_2}{\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1^2\lambda_2^2}\right]$$

oder endlich

$$B = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)(\lambda_1^2\lambda_2^2 - x_1 x_2)}{\lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_1\lambda_2}. \tag{42}$$

Für die unsymmetrischen Bahnen muß zwischen λ_1, λ_2, x_1 nach (41) wegen $x_2 \gtrless 0$ stets die Ungleichung gelten

$$(1 - x_1)(1 + \lambda_1\lambda_2) \geqq (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) \text{ (Fall I).} \tag{43}$$

Verschiebt man die unsymmetrischen Bahnen stetig in die Mittelebene, d. h. vollführt man den Grenzübergang $x_1 \to 0$, $x_2 \to 0$, so erhält man nach (41) diejenigen Bahnen der Mittelebene, für die

$$1 + \lambda_1\lambda_2 = (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1). \tag{43'}$$

Ebenso besteht für die symmetrischen Bahnen die Ungleichung

$$(1 - x_1)(1 + \lambda_1\lambda_2) < (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) \text{ (Fall II).} \tag{44}$$

Verschiebt man die symmetrischen Bahnen stetig in die Mittelebene (Grenzübergang $x_1 \to 0$, x_2 beliebig $\leqq 0$), so erhält man diejenigen Bahnen der Mittelebene, für die

$$1 + \lambda_1\lambda_2 \leqq (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1). \tag{44'}$$

Wir fassen nochmals die verschiedenen Typen von räumlichen Bahnen, die wir gefunden haben, kurz zusammen:

1. *Unsymmetrische Bahnen.* Das Elektron bleibt dauernd auf einer Seite der Mittelebene und erfüllt einen Bereich, der von zwei Zonen von Rotationsellipsoiden $\lambda = \text{const}$ und zwei Zonen von Rotationshyperboloiden $\mu = \text{const}$ begrenzt ist, überall dicht (Fig. 5). *Die beiden folgenden Figuren sind hierbei im Gegensatz zu den früheren um die z-Achse rotierend zu denken.* Im speziellen können die zwei Ionen $\lambda = \text{const}$ oder die zwei Zonen $\mu = \text{const}$ oder beide (Kreisbahnen) zusammenfallen. Auch kann die eine Zone $\mu = \text{const}$ speziell mit der Mittelebene $\mu = 0$ zusammenfallen, in welchem Fall

sich das Elektron der Mittelebene asymptotisch nähert, ohne sie zu erreichen.

2. *Symmetrische Bahnen.* Das Elektron bewegt sich symmetrisch zur Mittelebene und erfüllt einen Bereich, der von

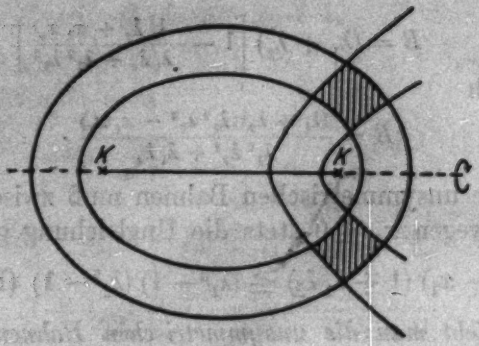


Fig. 5.

zwei Zonen von Rotationsellipsoiden $\lambda = \text{const}$ und den beiden zur Mittelebene symmetrischen Zonen von Rotationshyperboloiden $\pm\mu = \text{const}$ begrenzt ist, überall dicht (Fig. 6).

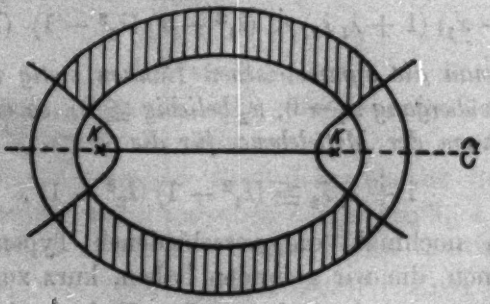


Fig. 6.

Die beiden Zonen $\lambda = \text{const}$ können im speziellen auch zusammenfallen.

3. *Bahnen der Mittelebene.* Das Elektron bleibt dauernd in der Mittelebene und erfüllt einen Kreisring, dessen Mittelpunkt der Durchstoßpunkt der Verbindungslinie der Kerne mit der Mittelebene ist, überall dicht. Die konzentrischen Begrenzungskreise des Ringes können im speziellen auch zusammenfallen (Kreisbahnen).

§ 7. Die Gleichgewichtsbahnen.

Nach § 5 sind nur diejenigen Bahnen des Problems der zwei festen Zentren zugleich mögliche mechanische Bahnen unseres aus zwei Kernen und einem Elektron bestehenden mechanischen Systems, bei denen die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, daß der zeitliche Mittelwert der auf die Kerne wirkenden Kraft verschwindet. Wir wollen diese Bahnen kurz als „Gleichgewichtsbahnen" bezeichnen.

Zur Bestimmung dieser Bahnen haben wir die drei Quantenbedingungen (21) und die Gleichgewichtsbedingung (22). Führt man, wie wir es nunmehr getan haben, neben dem Kernabstand c drei Librationsgrenzen, etwa λ_1, λ_2, x_1, als unabhängige Parameter ein, so ist es zweckmäßig, zuerst den Kernabstand zu eliminieren. Die Gleichgewichtsbedingung (22) enthält diesen von Haus aus nicht, wohl aber die Quantenbedingungen (21), da nach (17a) J_1, J_2, J_3 den Faktor $\sqrt{a_1}$ enthalten. Man bilde deshalb die Quotienten aus der ersten und zweiten durch die dritte Quantenbedingung. (Wir setzen hier $n_3 \neq 0$ voraus, da wir weiter unten zeigen werden, daß die ebenen Bahnen ($n_3 = 0$) nicht in Betracht kommen.) Man erhält dann nach der Definition (18) von A:

$$(45)\qquad \oint \frac{\sqrt{F(\lambda)}}{\lambda^2-1}\,d\lambda = \frac{n_1}{n_3}\,2\pi\sqrt{A}, \qquad \oint \frac{\sqrt{G(\mu^2)}}{1-\mu^2}\,d\mu = \frac{n_2}{n_3}\,2\pi\sqrt{A},$$

wozu noch die Gleichgewichtsbedingung (29a) tritt:

$$(29a)\qquad \left\{ \oint \frac{\lambda\,d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} = \frac{8-B}{4B} \left\{ \oint \frac{\lambda^2\,d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \oint \frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{\mu^2\,d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} \right\}. \right.$$

A und B sind hierin zufolge (36), (41) und (42) bekannte Funktionen der Librationsgrenzen λ_1, λ_2, x_1. Diese sind aber aus den angeschriebenen Gleichungen als Funktionen von n_1/n_3 und n_2/n_3 berechenbar. Die hierin vorkommenden Integrale sind *elliptisch*, so daß die Auflösung der Gleichungen nicht durch einfache geschlossene Ausdrücke erzielt werden kann. Es bleibt vielmehr kaum ein anderer Weg, als die Gleichungen für jedes Wertepaar von n_1/n_3 und n_2/n_3 gesondert durch mühsame numerische Rechnungen aufzulösen. In der vorliegenden Arbeit soll dies nur für eine spezielle Quantenbahn, die einem Dauerzustand des H_2^+ entspricht, geschehen (§ 10).

Sind λ_1, λ_2 und x_1 — also auch x_2, λ_3, λ_4, A, B — ermittelt, dann liefert die dritte Quantenbedingung die absoluten Dimensionen des Modells. Sie lautet nämlich $J_3 = 2\pi a_3 = n_3 h$; nach (18) folgt daraus

$$\frac{B}{4A} = \frac{e^2 m c}{a_3^2} = \frac{4\pi^2 e^2 m c}{n_3^2 h^2}.$$

Führt man noch den Radius

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \tag{46}$$

der innersten Bahn des Wasserstoffatoms ein, so ergibt sich also

$$\frac{c}{a_1} = n_3^2 \frac{B}{4A}. \tag{47}$$

Den Wert der Energie des Systems erhält man dann sogleich aus (16a), indem man noch berücksichtigt, daß

$$\frac{e^2}{2a_1} = Rh$$

(R = Rydbergfrequenz) die Energie der innersten Bahn des Wasserstoffatoms (positiv statt negativ genommen) bedeutet:

$$W = -\frac{1}{n_3^2} \cdot \frac{4A}{B}\left(\frac{4}{B} - 1\right) Rh. \tag{48}$$

Da A und B nach dem früher Gesagten nur von den *Quotienten* n_1/n_3 und n_2/n_3 abhängen, bestätigt sich auch der allgemeine Satz[1]), daß bei einem System von Teilchen, zwischen denen Coulombsche Kräfte wirken, die Energie eine *homogene Funktion* 2. *Grades* der Quantenzahlen ist.

Aus der Gleichgewichtsbedingung kann man zwei allgemeine Folgerungen für die Gleichgewichtsbahnen ziehen. Zunächst folgt aus (16a), da nach (22a) W negativ ist:

$$B < 4, \tag{49}$$

d. h. also nach (34)

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 < 4; \tag{49a}$$

und da, wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, λ_3 und λ_4 (bzw. ihr reeller Teil, der allein in die Summe $\lambda_3 + \lambda_4$ eingeht) niemals -1 unterschreiten, gilt auch

$$\lambda_1 + \lambda_2 < 6 \tag{50}$$

1) Vgl. z. B. J. M. Burgers, Het atommodel van Rutherford-Bohr, Haarlem 1918.

und, wenn wir mit λ_2 die größere der beiden Wurzeln bezeichnen, wegen $\lambda_1 > 1$:

$$\lambda_2 < 5 . \tag{50a}$$

Die Größen λ_1, λ_2 müssen also für die Gleichgewichtsbahnen unterhalb einer endlichen Schranke bleiben.

Diese Abschätzung wird ergänzt durch eine andere, die sich aus der Schreibweise (30) der Gleichgewichtsbedingung ergibt. Der dort vorkommende Ausdruck

$$\frac{\lambda\mu - 1}{(\lambda - \mu)^2} - \frac{\lambda\mu + 1}{(\lambda + \mu)^2} + \frac{1}{2}$$

hat zunächst für $\mu = 0$ den Wert $-\frac{2}{\lambda^2} + \frac{1}{2}$, ist also für $\mu = 0$ positiv, sobald $\lambda^2 > 4$. Wir behaupten, daß er dann bei festem λ ein Minimum für $\mu = 0$ hat und monoton wächst, wenn μ von 0 bis $+\infty$ oder von 0 bis $-\infty$ läuft, d. h., daß er im Falle $\lambda^2 > 4$ für jedes reelle μ positiv ist. Um dies nachzuweisen, formen wir den in Rede stehenden Ausdruck zuerst um in

$$2\,\frac{-\lambda^3 + 3\lambda\mu^2(\lambda^2 - 1) + \lambda\mu^4}{(\lambda^2 - \mu^2)^2} + \frac{1}{2}$$

und differenzieren dann nach μ^2, wobei man nach kurzer Zwischenrechnung erhält

$$\frac{2}{(\lambda^2 - \mu^2)^3}\{3\lambda^3(\lambda^2 - 2) + 2\lambda\mu^2[4(\lambda^2 - 1) + 1] + \lambda\mu^4\}$$

und dies ist positiv, da für $\lambda > \sqrt[3]{4}$ auch $\lambda^2 - 2 > \sqrt[3]{16} - 2$ positiv ist, was zu beweisen war. Es muß also wenigstens auf einem Teil der Bahn $\lambda^2 < 4$ sein. Denn wäre dies nicht der Fall, so wäre der Ausdruck (30) auf der ganzen mechanischen Bahn des Elektrons durchweg positiv und sein Mittelwert könnte nicht verschwinden. Infolgedessen muß für die kleinere Librationsgrenze λ_1 die Abschätzung gelten

$$\lambda_1 \leqq \sqrt[3]{4} = 1{,}5874 . \tag{51}$$

Der Grenzfall $\lambda_1 = \sqrt[3]{4}$ kann nur eintreten, wenn gleichzeitig $\lambda_2 = \sqrt[3]{4}$.

Wir wollen nun die Gleichgewichtsbahnen, die unter den verschiedenen im vorigen Paragraphen erwähnten Bahntypen vorkommen, genauer betrachten. Die Untersuchung der

Stabilität der räumlichen Bahnen soll jedoch für die beiden folgenden Paragraphen vorbehalten bleiben, da sie eingehendere Überlegungen erfordert.

a) *Ebene Bahnen.*

1. *Pendelbahn.* Daß es unter diesen Bahnen Gleichgewichtsbahnen gibt, ist leicht zu sehen. Sie sind jedoch, wie seit langem bekannt[1]), instabil. Entfernt man nämlich das Elektron auch nur unendlich wenig aus der Mittelebene, bzw. erteilt ihm einen unendlich kleinen Anstoß senkrecht zur Mittelebene (Anfangswert von μ oder $d\mu/dt$ unendlich wenig von Null verschieden), so schnappt die Bewegung in eine Satelliten- bzw. Lemniskatenbahn um und das Elektron entfernt sich um endliche Strecken von der Mittelebene, die Bahn hört überhaupt auf, eine Gleichgewichtsbahn zu sein. Zufolge der in § 2 aufgestellten Stabilitätsbedingung scheiden also die Pendelbahnen für uns aus.

2. *Satelliten- und Lemniskatenbahn.* Auch unter diesen Bahnen gibt es Gleichgewichtsbahnen.[2]) Da jedoch bei ihnen das Elektron dem Kern (bzw. den Kernen) im Lauf seiner Bewegung beliebig nahe kommt, kommen diese Bahnen nach einer Regel von Bohr in Wirklichkeit nicht vor. Diese Regel hat sich bisher stets bewährt, insbesondere hat sie sich beim Starkeffekt des H-Atoms empirisch bestätigen lassen. Es lassen sich sogar unsere Satellitenbahnen in die verbotenen Bahnen des Starkeffekts beim H-Atom adiabatisch überführen, indem man das eine Zentrum ins Unendliche rückt und gleichzeitig seine Ladung unendlich anwachsen läßt.

3. *Planetenbahn. Wir wollen zeigen, daß unter diesen Bahnen überhaupt keine Gleichgewichtsbahnen enthalten sind.* Es ist hier $a_3 = 0$, $A = 0$, also wie aus (19) unmittelbar abzulesen ist, $\lambda_3 = -1$, $\lambda_4 = +1$, $\lambda_3 + \lambda_4 = 0$, $F(\lambda) = (\lambda^2 - 1)(\lambda_2 - \lambda)(\lambda - \lambda_1)$, somit nach (34) $B = \lambda_1 + \lambda_2$. Die Gleichgewichtsbedingung (29) schreibt sich demnach

$$\frac{\overline{\lambda}}{\overline{\lambda^2 - \mu^2}} = \frac{2}{\lambda_1 + \lambda_2} - \frac{1}{4}.$$

Wir behaupten dagegen, daß für die Planetenbahnen stets gilt

1) Vgl. z. B. C. L. Charlier, Mechanik des Himmels, a. a. O.

2) Vgl. die Münchener Dissertation des Verfassers, wo die Energie der Satellitenbahn mit den Quantenzahlen (1, 1, 0) berechnet wird.

$$\overline{\frac{\lambda}{\lambda^2-\mu^2}} - \frac{2}{\lambda_1+\lambda_2} + \frac{1}{4} > 0,$$

ja sogar

$$\overline{\frac{\lambda}{\lambda^2-\mu^2}} - \frac{2}{\lambda_1+\lambda_2} > 0. \tag{52}$$

Was zunächst den Sonderfall $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = \text{const}$ anlangt, wo das Elektron auf einer bestimmten Ellipse um die beiden Kerne läuft, so besagt hier (52) einfach

$$\overline{\frac{\lambda}{\lambda^2-\mu^2}} - \frac{1}{\lambda} = \overline{\frac{\mu^2}{\lambda^2-\mu^2}} > 0,$$

was gewiß erfüllt ist. Es sei also $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Nach (29a) lautet dann die Behauptung (52), wenn man die Integrale, zu denen die zeitliche Mittelbildung führt, ausschreibt

$$\oint \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} - \frac{2}{\lambda_1+\lambda_2} \oint \frac{\lambda^2\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} + \frac{2}{\lambda_1+\lambda_2} \oint \frac{d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \oint \frac{\mu^2\, d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}} > 0,$$

was sicher richtig ist, sobald dieser Ausdruck für $\lambda_1 \neq \lambda_2$ auch bei Weglassung des letzten Termes schon positiv ist, d. h. also, wenn wir den gemeinsamen Faktor

$$\oint \frac{d\mu}{\sqrt{G(\mu^2)}}$$

fortlassen und mit $\lambda_1 + \lambda_2$ multiplizieren, *sobald*

$$\Phi(\lambda_1, \lambda_2) = (\lambda_1+\lambda_2) \oint \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} - 2 \oint \frac{\lambda^2\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} \tag{53}$$

für $\lambda_1 \neq \lambda_2$ stets positiv ist. Für $\lambda_1 = \lambda_2$ verschwindet Φ bei beliebigem gemeinsamen Wert von λ_1 und λ_2. Um nachzuweisen, daß $\Phi(\lambda_1, \lambda_2) > 0$ für $\lambda_1 \neq \lambda_2$, genügt es deshalb zu zeigen, daß für $\lambda_2 > \lambda_1$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} > 0 \tag{54}$$

(bei festem λ_1 differenziert). In dieser Form wollen wir nun unsere Behauptung durch direktes Ausrechnen beweisen. Zwecks Differentiation nach λ_2 formen wir das zweite Integral in (53) um, indem wir λ^2 ersetzen durch $\lambda\lambda_2 - \lambda(\lambda_2 - \lambda)$;

dann ergibt sich mit Rücksicht auf den oben für $F(\lambda)$ angegebenen Ausdruck

$$(55)\qquad \Phi = -(\lambda_2-\lambda_1)\oint \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} + 2\oint \frac{\lambda\sqrt{\lambda_1-\lambda}}{\sqrt{(\lambda^2-1)(\lambda-\lambda_1)}}\, d\lambda .$$

Differenziert man nun nach λ_2, so heben sich zwei Terme fort und es bleibt

$$(56)\qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = -(\lambda_2-\lambda_1)\frac{\partial}{\partial \lambda_2}\oint \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} .$$

Würde man das Integral direkt nach λ_2 differenzieren, so erhielte man ein Integral, welches ∞ wird, solange man mit dem Integrationsweg im reellen bleibt. Um dies zu vermeiden, mache man vor der Differentiation die Substitution

$$(57)\qquad \lambda = \frac{\lambda_2+\lambda_1}{2} - \frac{\lambda_2-\lambda_1}{2}\cos\varphi .$$

Läuft φ von 0 bis 2π, so läuft λ von λ_1 bis λ_2 und wieder zurück bis λ, und außerdem wird einfach

$$(57a)\qquad \frac{d\lambda}{\sqrt{(\lambda_2-\lambda)(\lambda-\lambda_1)}} = d\varphi .$$

Infolgedessen wird

$$(58)\qquad \oint \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} = \int_0^{2\pi} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}}\, d\varphi ,$$

worin für λ der Ausdruck (57) eingesetzt zu denken ist. Man erhält nunmehr

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_2}\oint \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} = \int_0^{2\pi} \frac{d}{d\lambda}\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}}\cdot\frac{1}{2}(1-\cos\varphi)\, d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} \frac{d}{d\lambda}\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}}\cdot \sin^2\frac{\varphi}{2}\, d\varphi .$$

Nun ist

$$\frac{d}{d\lambda}\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2-1}} - \frac{\lambda^2}{(\lambda^2-1)^{3/2}} = -\frac{1}{(\lambda^2-1)^{3/2}},$$

also wird

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_2}\oint \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}} = -\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2\frac{\varphi}{2}\, d\varphi}{(\lambda^2-1)^{3/2}} .$$

In (56) eingesetzt, gibt dies endlich

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = +(\lambda_2 - \lambda_1)\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2\frac{\varphi}{2}\, d\varphi}{(\lambda^2-1)^{3/2}} \quad (59)$$ [1])

und dies ist in der Tat positiv. Hiermit ist unsere Behauptung im vollen Umfang bewiesen.

Zusammenfassend können wir also sagen: *Die ebenen Gleichgewichtsbahnen (für die $p_\varphi = 0$ ist) kommen nicht in Betracht; teils, weil sie instabil sind (Pendelbahnen), teils, weil sie dem Kern bzw. den Kernen beliebig nahe kommen (Satelliten- und Lemniskatenbahnen).*

b) *Räumliche Bahnen.*

1. *Unsymmetrische und symmetrische Bahnen.* Rein anschauungsmäßig könnte man zunächst vielleicht erwarten, daß für die unsymmetrischen Bahnen die Kerne niemals im Gleichgewicht sein können. Man kann jedoch leicht einsehen, daß dies doch möglich ist. Wie früher erwähnt wurde, gibt es unter den Satellitenbahnen Gleichgewichtsbahnen. Erteilt man diesen einen unendlich kleinen Drehimpuls p_φ um die z-Achse, so gehen sie in unsymmetrische Bahnen über. Eine einfache Überlegung zeigt ferner, daß dieser Übergang *stetig* ist. Aus Stetigkeitsgründen folgt daher, daß es wenigstens für relativ zu J_1, J_2 kleines p_φ auch unter den räumlichen unsymmetrischen Bahnen Gleichgewichtsbahnen geben muß. Es möge noch erwähnt werden, daß unter den unsymmetrischen Gleichgewichtsbahnen keine Kreisbahnen vorkommen. Da wir aber hiervon später keinen Gebrauch machen werden, wollen wir hier den Beweis dafür nicht ausführlich entwickeln. Was die symmetrischen Gleichgewichtsbahnen betrifft, die sich als besonders wichtig erweisen werden, so werden wir später (§ 10) die Dimensionen und die Energie der speziellen Bahn mit den Quantenzahlen (0, 1, 1) numerisch berechnen. Über die Stabilität dieser Bahnen vgl. § 9.

---

1) Ebenso findet man

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = -(\lambda_1 - \lambda_1)\int_0^{2\pi} \frac{\cos^2\frac{\varphi}{2}\, d\varphi}{(\lambda^2-1)^{3/2}}, \quad (59a)$$

jedoch haben wir es nicht nötig, hiervon weiter Gebrauch zu machen.

2. *Bahnen der Mittelebene.* Es ist hier μ dauernd gleich Null, daher $x_1 = 0$ und nach (35) auch $\lambda_4 = 0$. Dies in (38) und (39) eingesetzt, gibt

$$A = \frac{(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)}{1 + \lambda_1 \lambda_2}, \tag{60}$$

$$\lambda_3 = -\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{1 + \lambda_1 \lambda_2} \tag{61}$$

und nach (41), (42)

$$x_3 = \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2 - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)}{1 + \lambda_1 \lambda_2}, \tag{62}$$

$$B = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)\lambda_1 \lambda_2}{1 + \lambda_1 \lambda_2}. \tag{63}$$

Die Gleichgewichtsbedingung ist hier bequemer in der Form (30) als in der Form (29) und wird wegen $\mu = 0$ einfach:

$$-\frac{2}{\lambda^3} + \frac{1}{2} = 0$$

oder

$$\frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{4}, \tag{64}$$

d. h. nach (28), worin die Integrale über μ hier einfach gestrichen werden können:

$$\oint \frac{d\lambda}{\lambda \sqrt{F(\lambda)}} = \frac{1}{4} \oint \frac{\lambda^3 d\lambda}{\sqrt{F(\lambda)}}. \tag{64a}$$

Über die Diskussion dieser Gleichgewichtsbedingung im Hinblick auf die Stabilität der Bahnen der Mittelebene vgl. den folgenden Paragraphen.

Wir wollen nun noch die *Kreisbahnen* $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \text{const}$ genauer untersuchen. Sie bilden ein einfaches Beispiel für den Enveloppensatz des § 4. Wir berechnen zunächst die Energie W einer Kreisbahn, die vorderhand nicht eine Gleichgewichtsbahn zu sein braucht, als Funktion des Kernabstandes c und des Phasenintegrals J_3. Doch führen wir statt c und J_3 lieber die dimensionslosen Größen $\gamma = c/a_1$ (a_1 = Radius der innersten Bahn des H-Atoms) und $n_3 = J_3/h$ als Variable ein. Aus (47), (48), welche Relationen auch für Nichtgleichgewichtsbahnen gültig sind, erhält man sofort, indem man für A und B die für den Fall $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$ aus (60) und (63) folgenden Größen substituiert:

$$\gamma = n_3^2 \frac{\lambda^3}{2(\lambda^3 - 1)^2}, \quad -\frac{W}{Rh} = \frac{1}{\gamma}\left[\frac{2(1 + \lambda^7)}{\lambda^3} - 1\right]. \tag{65}$$

Denken wir uns λ eliminiert, so ergibt dies W als Funktion von γ und n_3; in einer W, n_3-Ebene (wobei für unseren Zweck n_3 als *kontinuierlich* veränderlich und nicht notwendig ganzzahlig zu denken ist) entspricht dem eine Kurvenschar $W = f(n_3)$ mit γ als Parameter. Für die Gleichgewichtsbahnen folgt aus (64) sofort

$$\lambda = \sqrt[3]{4} = 1{,}5874, \tag{66}$$

was in (65) eingesetzt,

$$\left\{\begin{aligned} \gamma &= \frac{2}{(\sqrt[3]{16}-1)^2}\, n_3^2 = 0{,}866\, n_3^2, \\ -\frac{W}{Rh} &= \frac{(\sqrt[3]{16}-1)^3}{4}\,\frac{1}{n_3^2} = \frac{0{,}878}{n_3^2}\ ^{1}) \end{aligned}\right. \tag{67}$$

ergibt. Nach dem Theorem des § 4 muß nun die Kurve (67), die W als Funktion von n_3 angibt, die Enveloppe der erwähnten Kurvenschar (65) sein. Man rechnet auch leicht nach, daß dies in der Tat der Fall ist. Wir veranschaulichen dies durch die folgende Fig. 7, in der n_3 als Abszisse, W/Rh als Ordinate aufgetragen ist. Es sind in ihr eingezeichnet erstens 3 Kurven der Schar (65), welche den Parameterwerten $\gamma = \frac{1}{2}$, 1 und $\frac{3}{2}$ entsprechen und zweitens die einhüllende Kurve (67). Die Kurven sind alle konkav nach unten gekrümmt, die Enveloppe jedoch stärker als die eingehüllten Kurven. Es ist ferner der monotone Anstieg aller vier Kurven zu beachten, der nach Theorem (2) vorhanden sein muß.

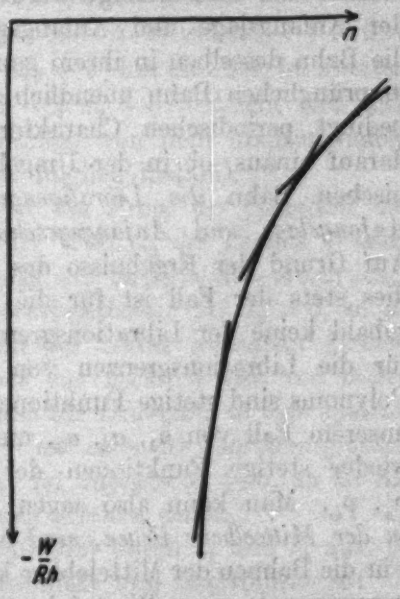


Fig. 7.

Aus diesem Theorem läßt sich sofort die wichtige Folgerung ziehen, daß *die einquantige Kreisbahn von allen Bahnen der*

1) Diese Relationen sind auch durch ganz elementare Überlegungen ermittelbar und wohl bekannt. Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., Zusatz 11, wo insbesondere Dimensionen und Energie der einquantigen Kreisbahn berechnet werden.

Mittelebene die kleinste Energie hat [nämlich nach (67) die Energie $-0{,}88\,Rh$]. Wir werden später sehen, daß sie auch eine kleinere Energie hat als alle symmetrischen Quantenbahnen (§ 10). Sie wird sich jedoch als dynamisch instabil erweisen (vgl. den folgenden Paragraphen).

§ 8. Die Stabilität der Bahn des Elektrons bei festen Kernen.

Nachdem wir die wichtigsten geometrischen Eigenschaften der Gleichgewichtsbahnen ermittelt haben, müssen wir nun an die Untersuchung ihrer Stabilität (im Sinne des § 2) gehen. Diese erfolgt nach verschiedenen Methoden, je nachdem bei den Variationen der mechanischen Anfangsbedingungen auch die Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten der Kerne variiert werden oder nicht. Es sollen zunächst die Kerne fest bleiben und bloß gefragt werden, ob bei beliebiger Variation der Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons die Bahn desselben in ihrem ganzen geometrischen Verlauf der ursprünglichen Bahn unendlich benachbart bleibt. Wegen des bedingt periodischen Charakters der Bahn läuft die Frage darauf hinaus, ob in der Umgebung einer bestimmten mechanischen Bahn *die Librationsgrenzen stetige Funktionen von Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons* sind. Auf Grund der Ergebnisse des § 6 ist leicht einzusehen, daß dies stets der Fall ist für die Librationsgrenzen von λ und, sobald keine der Librationsgrenzen x_1, x_2 verschwindet, auch für die Librationsgrenzen von μ. Denn die Wurzeln eines Polynoms sind stetige Funktionen seiner Koeffizienten, d. h. in unserem Fall von a_1, a_2, a_3, und diese Größen sind ihrerseits wieder stetige Funktionen der Anfangswerte von λ, μ, p_1, p_μ, p_φ. Man kann also sagen: *Diejenigen Bahnen, die nicht in der Mitteelbene liegen, sind bei festgehaltenen Kernen stabil.* Für die Bahnen der Mittelebene kann jedoch die eine Librationsgrenze von der einen Wurzel der Gleichung $G(\mu^2) = 0$ zur anderen umschnappen und infolgedessen sind für diesen Fall besondere Überlegungen erforderlich, denen wir uns nun zuwenden.

Es sei also $x_1 = 0$ und zunächst werde angenommen

a) $x_2 \leqq 0$.

Bei unendlich kleiner Änderung der Anfangsbedingungen nehmen die Wurzeln von $G(x) = 0$ die Werte an

$$+\varepsilon,\ x_2 + \delta$$

(ε, δ unendlich klein, $\varepsilon > 0$). Denn es können nach § 6 bei reellem p_μ nicht beide Wurzeln negativ sein. Nach dem dort Gesagten pendelt in diesem Fall die Koordinate μ zwischen $-\sqrt{\varepsilon}$ und $+\sqrt{\varepsilon}$ (bzw. bei $x_2 = 0$, $\delta > 0$ zwischen $+\sqrt{\varepsilon}$ und $+\sqrt{\delta}$) hin und her, bleibt also auf jeden Fall dem ursprünglichen Wert $\mu = 0$ unendlich benachbart. In diesem Fall ist folglich (bei festgehaltenen Kernen) Stabilität vorhanden.

Wir nehmen nunmehr im Gegenteil an

b) $x_2 > 0$.

Nunmehr nehmen bei unendlich kleiner Änderung der Anfangsbedingungen die Wurzeln von $G(x) = 0$ die Werte an

$$+\varepsilon,\ x_2 + \delta,$$

oder

$$-\varepsilon,\ x_2 + \delta,$$

worin ε und δ wieder unendlich kleine Größen sind und ε positiv ist. Im ersten Fall pendelt μ zwischen $+\sqrt{\varepsilon}$ und $+\sqrt{x_2 + \delta}$ (bzw. $-\sqrt{\varepsilon}$ und $-\sqrt{x_2 + \delta}$) hin und her, im zweiten Fall zwischen $+\sqrt{x_2 + \delta}$ und $-\sqrt{x_2 + \delta}$, entfernt sich also auf jeden Fall um endliche Beträge von dem ursprünglichen Wert $\mu = 0$. Die Bahn ist hier folglich instabil.

Wir fassen zusammen: *Für die Frage der Stabilität der Bahnen in der Mittelebene ist der Wert x_2 der zweiten Wurzel der Gleichung $G(x) = 0$ (das heißt des analytischen Ausdruckes von p_μ als Funktion von μ) ausschlaggebend. Ist $x_2 > 0$, so ist die Bahn instabil, indem schon bei einem unendlich kleinen Anstoß senkrecht zur Mittelebene das Elektron sich von dieser um endliche Distanzen entfernt und die Bewegung in eine symmetrische oder unsymmetrische Bahn mit einer der Librationsgrenzen in der Nähe von x_2 umschlägt. Ist dagegen $x_2 \leqq 0$, so ist die Bahn wenigstens bei festgehaltenen Kernen stabil.*

Drücken wir noch x_2 gemäß (62) durch λ_1 und λ_2 aus, so lauten die Bedingungen für Stabilität und Instabilität so:

$$(68)\quad \begin{cases} \text{für } 1 + \lambda_1\lambda_2 - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) > 0 & \text{Labilität,} \\ \text{für } 1 + \lambda_1\lambda_2 - (\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1) \leqq 0 & \text{Stabilität,} \end{cases}$$

was man auch schreiben kann:

$$(68\,a)\quad \begin{cases} \text{für } (\lambda_2 - \lambda_1)^2 + \lambda_1\lambda_2(3 - \lambda_1\lambda_2) > 0 & \text{Labilität,} \\ \text{für } (\lambda_2 - \lambda_1)^2 + \lambda_1\lambda_2(3 - \lambda_1\lambda_2) \leqq 0 & \text{Stabilität.} \end{cases}$$

Für den Spezialfall der Kreisbahnen ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$) folgt daraus einfach:

$$(68\,b)\quad \begin{cases} \text{für } \lambda^2 < 3 & \text{Labilität,}^{1}) \\ \text{für } \lambda^2 \geqq 3 & \text{Stabilität.} \end{cases}$$

Es fragt sich nun, zu welchem Stabilitätstypus die Gleichgewichtsbahnen gehören. Bei den Kreisbahnen läßt sich dies sofort entscheiden. Nach (66) ist hier $\lambda = \sqrt[3]{4}$, also $\lambda^2 = \sqrt[3]{16} < 3$. *Die Kreisbahnen der Mittelebene, bei denen die Kerne im Gleichgewicht sind, sind instabil gegenüber einem Anstoß des Elektrons senkrecht zur Mittelebene.* Zur Beantwortung der Frage bei den nicht-kreisförmigen Gleichgewichtsbahnen ($\lambda_1 \neq \lambda_2$) müssen wir die Gleichgewichtsbedingung (64a) heranziehen. Man sieht aus ihr sofort, daß für $\lambda_1 \neq \lambda_2$, $\lambda_1 < \sqrt[3]{4}$, $\lambda_2 > \sqrt[3]{4}$ sein muß. Um die genauere funktionale Abhängigkeit der Größe λ_2 von λ_1 zu ermitteln, haben wir die Gleichung (64a) für verschiedene Werte von λ_1 numerisch aufgelöst. Es ist hierzu nötig, die in (64a) vorkommenden elliptischen Integrale auf die *Normalform* zu transformieren.

Diese von Legendre[2]) genau tabulierten Funktionen sind

$$(69)\quad \begin{cases} F(k,\varphi) = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}} = \int_0^{x} \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}, \\ E(k,\varphi) = \int_0^{\varphi} \sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}\, d\varphi = \int_0^{x} \frac{\sqrt{1-k^2x^2}}{\sqrt{1-x^2}}\, dx, \\ (x = \sin\varphi, \quad 0 \leqq k \leqq 1), \end{cases}$$

1) Diese Bedingungen, sowie die Instabilität der Kreisbahnen von H_2^+ finden sich, durch elementare Betrachtungen abgeleitet, schon in einer älteren Arbeit von N. Bohr im Phil. Mag. 26. S. 857. 1913 [Deutsche Ausgabe der gesammelten Abhandlungen über Atombau, S. 55 und 61]. Dort findet sich auch die Verallgemeinerung der Stabilitätsbedingung, wenn die Ladung des Kerns nicht gleich e, sondern Ze gesetzt wird. Die Bedingung (68b) bleibt dann bestehen, aber λ wird statt $\sqrt[3]{4}$ gleich $\sqrt[3]{4/Z}$. Stabilität der Kreisbahn ist vorhanden für

$$\left(\frac{4}{Z}\right)^{2/3} \geqq 3, \quad Z \leqq \frac{4}{3\sqrt{3}} = \frac{4}{9}\sqrt{3}, \quad \text{d. h. } Z \leqq 0{,}77.$$

Dieses Resultat ist zwar praktisch bedeutungslos, da in Wirklichkeit Z natürlich nur die Werte 1, 2, 3, ... annehmen kann, mag aber vom theoretisch-mechanischen Standpunkt von Interesse sein.

2) A. M. Legendre, Traité des fonctions élliptiques, Bd. 2, Paris 1826. Vgl. auch die weniger genauen Tafeln bei Jahnke-Emde, Funktionentafeln.

ferner führen wir noch für die vollständigen Integrale die übliche Bezeichnung ein

$$K(k) = F(k, \pi/2), \quad E(k) = E(k, \pi/2). \tag{70}$$

Außerdem treten bei der Reduktion auf die Normalform Integrale von der Form auf

$$\Pi_j(n, k) = \int_0^1 \frac{1}{(1 - n x^2)^j} \frac{dx}{\sqrt{(1 - x^2)(1 - k^2 x^2)}} \quad (j = \pm 1, 2 \ldots). \tag{71}$$

Sie lassen sich alle durch partielle Integration und Umformungen auf $E(k)$, $K(k)$ und das vollständige Integral dritter Gattung $\Pi_1(n, k)$ zurückführen.[1]) Z. B. wird

$$\left.\begin{aligned} \Pi_2 = {} & \frac{(n - 2k^2)(2 - n) + k^2}{2(1 - n)(n - k^2)} \Pi_1 + \frac{n}{2(1 - n)(n - k^2)} E \\ & - \frac{1}{2(1 - n)} K, \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

$$\Pi_{-1} = \frac{n}{k^2} E - \frac{n - k^2}{k^2} K. \tag{73}$$

Das vollständige Integral dritter Gattung Π_1 läßt sich (im Gegensatz zum unvollständigen Integral dritter Gattung) seinerseits wieder auf die unvollständigen Integrale erster und zweiter Gattung zurückführen. *Für unsern Fall* $0 < k^2 < n < 1$ lauten die Reduktionsformeln folgendermaßen. Man definiere einen Hilfswinkel β und den zu k komplementären Modul k' durch

$$\sin^2\beta = \frac{1 - \frac{k^2}{n}}{1 - k^2}, \quad k' = \sqrt{1 - k^2}, \quad (0 < k^2 < n < 1), \tag{74}$$

dann gilt

$$\Pi_1 = \frac{\sqrt{\frac{k^2}{n}}}{k'^2 \sin\beta \cos\beta} \{E(k', \beta) K(k) - F(k', \beta)[K(k) - E(k)]\}. \tag{75}$$

Die Reduktion der in (64a) vorkommenden Integrale auf die Normalform kann nach dem üblichen Schema vorgenommen werden. In unserem Fall führt die Substitution zum Ziel:

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{1 - n x^2}, \quad n = \frac{\lambda_1 - \lambda_1}{\lambda_2} = 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad k^2 = \frac{|\lambda_3|}{\lambda_1 + |\lambda_3|} n. \tag{76}$$

---

1) Über die Herleitung der folgenden Formeln vgl. man z. B. H. Durège, Lehrbuch der elliptischen Funktionen.

Die Gleichgewichtsbedingung (64a) nimmt dann schließlich die für die numerische Rechnung geeignete Form an:

$$(77)\quad \left\{ \frac{\lambda_1^3}{8(1-n)} \frac{(n-2k^2)(2-n)+k^2}{n-k^2} \Pi_1 - \left[\frac{n}{k^2} E(k) - \frac{n-k^2}{k^2} K(k)\right]\left[1 - \frac{k^2}{n-k^2} \frac{\lambda_1^3}{8(1-n)}\right] = 0, \right.$$

worin also Π_1 auf Grund von (75) zu berechnen ist.

Wir wollen hier nur das Resultat der numerischen Rechnung angeben. Es zeigt sich, daß das Produkt $\lambda_1 \lambda_2$ nur um wenige Prozente seines Wertes $\sqrt[3]{16} = 2{,}52$, den es für $\lambda_1 = \lambda_2 = \sqrt[3]{4}$ annimmt, schwankt, wenn λ_1 von 1 bis $\sqrt[3]{4} = 1{,}5874$ variiert. *Es bleibt also stets* $\lambda_1 \lambda_2 < 3$ und nach (68a) folgt daraus, daß *alle Gleichgewichtsbahnen der Mittelebene instabil sind*, wir also nicht erwarten dürfen, daß sie in Wirklichkeit vorkommen.

Wir können aus der Gültigkeit der *ersten* Gleichung (68a) oder (68) auch noch einen anderen Schluß ziehen, der für das Modell des H_2^+ von der größten Wichtigkeit ist. Nach dem am Ende des § 6 Gesagten [vgl. (48′), (44′)] sind nur diejenigen Bahnen der Mittelebene von den nicht in der Mittelebene liegenden Bahnen aus durch stetigen Übergang erreichbar, für welche die *zweite* Gleichung (68) gilt, was also für die Gleichgewichtsbahnen nie der Fall ist. Dies besagt aber: *Die Gleichgewichtsbahnen, die nicht in der Mittelebene liegen, hängen mit den Gleichgewichtsbahnen der Mittelebene nicht stetig zusammen.* Damit ist, um es noch genauer auszudrücken, folgendes gemeint. Geht man z. B. von einer symmetrischen Bahn aus und versucht durch stetige Änderung der Anfangsbedingungen, *wobei aber die Gleichgewichtsbedingung für die Kerne stets erfüllt bleiben soll*, die Bahn in die Mittelebene überzuführen, indem man die Librationsgrenze $\sqrt{x_1}$ von μ zu verkleinern sucht, so kommt schon, bevor die Mittelebene erreicht ist, bei von Null verschiedenem Wert von x_1 ein Augenblick, wo das Elektron nicht mehr genug Geschwindigkeit hat, um über die Mittelebene hinwegzukommen, und die Bahn in der Mitte sozusagen abreißt und in eine unsymmetrische Bahn umschlägt, die vorerst noch keine Gleichgewichtsbahn ist. Entsprechendes gilt, wenn man von einer unsymmetrischen Bahn ausgeht. Wir können also sagen, daß die symmetrischen,

die unsymmetrischen Gleichgewichtsbahnen und die der Mittelebene *getrennte Klassen von mechanischen Bahnen* bilden.

Nun hat Bohr neuerdings[1]) aus dem Korrespondenzprinzip den Schluß gezogen, daß mit Ausstrahlung verbundene Quantensprünge nur zwischen mechanischen Bahnen derselben Klasse möglich sind. Wir müssen also annehmen, *daß beim H_2^+ keine Übergänge zwischen Bahnen, die verschiedenen der erwähnten Klassen angehören, möglich sind.* Über die Folgerungen für das H_2^+-Modell vgl. § 11.

§ 9. Die Stabilität des Kerngleichgewichts.

Viel schwieriger als die Stabilität der Bahn des Elektrons bei festen Kernen ist die des Kerngleichgewichtes zu ermitteln, da die mechanischen Bahnen unseres Systems, wenn man die Kerne nicht mehr als ruhend annimmt, nicht mehr exakt, sondern nur durch störungstheoretische Näherungsverfahren berechenbar sind.

Wir bemerken zunächst, daß wir nur solche Variationen der Anfangsbedingungen zu betrachten brauchen, bei denen die Verrückungen der beiden Kerne sowie die unendlich kleinen Anfangsgeschwindigkeiten, die ihnen erteilt werden, dem Betrag nach gleich und von entgegengesetzter Richtung sind. Denn die parallelen Änderungen der Anfangslagen und -geschwindigkeiten der Kerne können infolge des Schwerpunktssatzes stets auf Verrückungen der Elektronen bei festen Kernen zurückgeführt werden. Die erstgenannten Variationen lassen sich wieder zusammensetzen aus solchen, wo die Verrückungen und der Anstoß der Kerne senkrecht zu ihrer Verbindungslinie erfolgt und solchen, wo er in der Verbindungslinie erfolgt. Die ersteren entsprechen den zwei Freiheitsgraden der Wärmerotation und dürften kaum zu einer Instabilität Anlaß geben, da die Bewegung des Moleküls in diesem Fall wahrscheinlich in erster Näherung wie die eines starren Kreisels verläuft. Wir wollen sie hier nicht weiter untersuchen, hoffen aber bei anderer Gelegenheit im Zusammenhang mit allge-

1) N. Bohr, Atomernes Bygning og Stoffernes fysiske og kemiske Egenskaber, Kopenhagen 1922. [*Anm. b. d. Korrektur:* Die Arbeit ist inzwischen in deutscher Übersetzung erschienen in Zeitschr. f. Phys. 9. S. 1 bis 67. 1922.] Dem Verfasser war dieses Prinzip schon vor dem Erscheinen dieser Arbeit aus dem Schreibmaschinenabzug eines für den Solvaykongreß von 1921 bestimmten Vortrages von Bohr bekannt geworden.

meinen Problemen der Quantelung gestörter mechanischer Systeme darauf noch zurückzukommen.

Betrachten wir also entgegengesetzt gleiche Verrückungen bzw. Anstöße der Kerne in ihrer Verbindungslinie. Da die auf die Kerne wirkenden Kräfte nicht in jedem Zeitmoment, sondern nur im Zeitmittel im Gleichgewicht sind, werden die Kerne stets kleine Schwingungen vollführen, deren Perioden mit denen des Elektrons in seiner Bahn übereinstimmen, deren Amplituden aber wegen der großen Masse der Kerne sehr klein sein werden. Außer diesem schwachen, kurzperiodischen Zittern der Kerne treten aber bei den in Rede stehenden Anstößen noch andere Bewegungen der Kerne auf, die daher rühren, daß für die veränderten Werte von c die auf die Kerne wirkenden Kräfte auch im Zeitmittel nicht mehr im Gleichgewicht sind. Es können hier zwei Fälle eintreten. Entweder die Kerne bewegen sich auch bei beliebig kleinem Anstoß um endliche Strecken in der Richtung des ursprünglichen Anstoßes bzw. entfernen sich sogar im Laufe der Zeit unendlich weit voneinander. Dann ist das Kerngleichgewicht instabil. Oder die Kerne vollführen kleine Schwingungen um ihre ursprünglichen Gleichgewichtslagen mit Frequenzen, die im Ultraroten liegen, also klein sind gegenüber den Frequenzen des Elektrons in seiner Bahn. Es sind dies die aus der Theorie der Bandenspektren so wohlbekannten Kernschwingungen. In diesem Falle ist das Kerngleichgewicht stabil.

Wann tritt nun der eine und wann der andere Fall ein? Um dies zu entscheiden, denken wir uns die Bewegung unseres mechanischen Systems im Sinne der Störungstheorie nach der Methode der Variation der Konstanten beschrieben. Die bei unendlich großer Kernmasse konstanten Parameter c, a_1, a_2, a_3 oder c, J_1, J_2, J_3 werden jetzt zeitlich variabel. Wir interessieren uns nur für die langsamen Störungen, d. h., wir denken uns die Bewegung des Systems stets gemittelt über viele Perioden der Elektronenfrequenzen, aber über eine Zeit, die noch klein ist gegenüber der Periode der Kernschwingung. In dieser ersten Näherung kann der Prozeß der Veränderung des Kernabstandes c als ein *adiabatischer* betrachtet werden, wobei bekanntlich die Größen J_1, J_2, J_3 unverändert bleiben. *Hierdurch ist die Veränderung der Bahn des Elektrons, die mit der Kernschwingung parallel geht, bestimmt.* Die Bewegungs-

gleichung für die Kerne lautet dann in dieser Näherung einfach

$$M\ddot{c} = -\left(\frac{\partial H}{\partial c}\right)_J. \tag{78}$$

H ist hierin als Funktion von J_1, J_2, J_3 und c zu denken, so wie sie sich beim Problem der zwei *festen* Zentren ergibt. Der Kernabstand c erscheint in dieser Gleichung als die einzige zeitlich veränderliche Größe. Wir bemerken noch, daß sich zur Berechnung der Kernschwingung und ihrer Rückwirkung auf das Elektron ein sukzessives Näherungsverfahren angeben läßt, bei dem die adiabatische Behandlung nur als erster Schritt erscheint, auf dessen Einzelheiten wir aber hier nicht eingehen wollen. Die Größenordnung des dabei gemachten Fehlers ergibt als gleich der des Quotienten aus Kernschwingungsfrequenz und Elektronenfrequenz, unabhängig von der Größe der Schwingungsamplitude, das ist, wie z. B. aus der Gittertheorie bekannt ist, von der Ordnung $\sqrt{m/M}$. Es ist dabei vorausgesetzt, daß die aus (78) folgende Bewegung überhaupt periodisch und nicht aperiodisch ist. Wann dies der Fall ist, ergibt sich sofort, wenn man die Bewegung in der Nähe der Gleichgewichtslage c_0, für die $\partial H/\partial c = 0$ ist, betrachtet. Setzt man $\delta c = c - c_0$, so wird

$$\frac{\partial H}{\partial c} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2}\right)_0 \cdot \delta c,$$

also hat man

$$\begin{cases} \text{für } \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2}\right)_J > 0 \text{ Stabilität, Bewegung periodisch,} \\ \text{für } \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2}\right)_J \leqq 0 \text{ Labilität, Bewegung aperiodisch.} \end{cases} \tag{79}$$

Die zweiten Differentialquotienten beziehen sich hier auf den Wert c der zu J_1, J_2, J_3 gehörigen Gleichgewichtsbahn. Die Stabilitätsbedingung (79) sagt nichts anderes aus, als daß bei adiabatischer Annäherung der Kerne ausgehend von der Gleichgewichtslage im ganzen eine Abstoßung zwischen ihnen resultieren soll, umgekehrt beim adiabatischen Auseinanderziehen eine Anziehung. Sie gestattet ferner eine einfache geometrische Interpretation, wenn man an die in § 4 eingeführte und in § 7 durch ein Beispiel erläuterte Kurvenschar in der H-J-Ebene und ihre Enveloppe anknüpft. Sie besagt nämlich, wie leicht

einzusehen ist, daß im H-J-Diagramm (vgl. Fig. 7) bei Stabilität die eingehüllten Kurven *über* der Enveloppe liegen (wie in Fig. 7), im labilen Fall dagegen darunter. Die Kernschwingungsfrequenz ω bei unendlich kleinen Amplituden ist im stabilen Fall gegeben durch

$$M\omega^2 = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial c^2}\right)_J. \tag{80}$$

Es bleibt nun noch zu untersuchen, welche der Gleichungen (79) bei den verschiedenen Klassen von Gleichgewichtsbahnen zu Recht besteht. Im wesentlichen kommt dies darauf hinaus, den Differentialquotient der in die Gleichgewichtsbedingung (29a) eingehenden Ausdrücke nach dem Kernabstand c bei konstanten J_1, J_2, J_3 zu bilden. Da die Differentiation nicht bei konstanten a_1, a_2, a_3, sondern bei konstanten J_1, J_2, J_3 vorzunehmen ist, führt sie zu sehr langen und komplizierten Ausdrücken und es ist uns leider nicht gelungen, allgemein zu entscheiden, ob sie positiv sind oder nicht. Es gibt jedoch eine mehr indirekte Methode, welche gestattet, die Stabilität des Kerngleichgewichtes bei der symmetrischen Klasse nachzuweisen, bei der unsymmetrischen Klasse allerdings nicht zum Ziel führt. (Die Bahnen der Mittelebene sind ohnedies bereits als in anderer Hinsicht instabil nachgewiesen worden. Das hier betrachtete Kerngleichgewicht ist bei ihnen übrigens stabil.) Fassen wir also die symmetrische Klasse ins Auge und denken wir uns eine Gleichgewichtsbahn gegeben. Denken wir uns ferner für die zugehörigen Werte von J_1, J_2, J_3 die Energie H als Funktion von c als Kurve aufgezeichnet. Dann fragt es sich, ob die Stelle $\partial H/\partial c = 0$ ein wirkliches Minimum ist. Wir machen nun von der Bemerkung Gebrauch, daß für $c = 0$, H den Wert $+\infty$ annimmt. Denn bei der symmetrischen Klasse geht für $c = 0$ die Bahn des Elektrons in eine Bahn des ionisierten Heliums über, die kinetische Energie des Elektrons und die potentielle Energie zwischen Elektron und Kernen bleiben endlich, die potentielle Energie zwischen den Kernen selbst aber wird $+\infty$. Nehmen wir erstens an, daß die vorgegebene Bahn die *einzige* Gleichgewichtsbahn ist, die zu den gegebenen Werten von J_1, J_2, J_3 gehört. Dann hat die in Rede stehende Kurve höchstens dies eine Extremum und dies kann bestimmt kein Maximum sein, da der Wert von H an dieser Stelle kleiner ist als der bei $c = 0$.

Das Extremum ist also ein Minimum.[1]) Hat die Kurve *mehrere* Extrema, würde es also innerhalb einer Klasse mehrere Gleichgewichtsbahnen mit denselben Quantenzahlen geben, so muß jedenfalls für die Gleichgewichtsbahn mit dem kleinsten Wert von c die Kurve ein Minimum haben, da sonst ein Widerspruch zum Wert $H = +\infty$ bei $c = 0$ auftreten würde. Es scheint uns jedoch außerordentlich unwahrscheinlich, daß es innerhalb einer Klasse mehrere Gleichgewichtsbahnen mit denselben Quantenzahlen gibt. Für diejenigen Bahnen der symmetrischen Klasse, für welche die Quantenzahl $n_1 = 0$ ist, und bei denen infolgedessen die Koordinate λ konstant bleibt, gibt es in der Tat, wie im folgenden Paragraphen durch numerische Rechnung gezeigt wird, zu gegebenen Werten von n_2 und n_3 nicht mehr als *eine* Gleichgewichtsbahn. Im allgemeinen Fall ist es uns jedoch nicht gelungen, den mathematischen Beweis dafür zu erbringen, daß es mehr als *eine* Gleichgewichtsbahn mit denselben Quantenzahlen innerhalb einer bestimmten Klasse nicht geben kann. Wir fassen zusammen: *Von den Gleichgewichtsbahnen der symmetrischen Klasse, die zu bestimmten Quantenzahlen gehören, ist mindestens eine stabil in bezug auf das Kerngleichgewicht.* Über die unsymmetrische Klasse können wir nichts Bestimmtes aussagen. Wir vermuten jedoch, daß hier das Kerngleichgewicht instabil ist.

§ 10. Energie und Dimensionen der Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse.

Wir müssen nun die Frage beantworten, welche Bahnen Dauerzuständen des H_2^+ entsprechen, von denen aus keine Übergänge unter Ausstrahlung zu anderen Quantenzuständen möglich sind. Da nach § 8 Übergänge zwischen Bahnen verschiedener Klassen nicht stattfinden können und die Bahnen der Mittelebene instabil sind, haben wir einfach die stabile Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse und die stabile Bahn kleinster Energie der unsymmetrischen Klasse aufzusuchen. Da von der letztgenannten Klasse die Existenz von stabilen Bahnen überhaupt nicht erwiesen ist, beschränken

1) Den Fall des Wendepunktes $\partial^2 H/dc^2 = 0$ bei $\partial H/\partial c = 0$ können wir als singulären Sonderfall beiseite lassen. Denn daß $\partial H/\partial c = 0$ *nicht* für alle Werte von J_1, J_2, J_3 *identisch* $\partial^2 H/\partial c^2 = 0$ nach sich zieht, kann durch direkte Rechnung leicht eingesehen werden.

wir uns darauf, die erstgenannte Bahn zu berechnen, wobei also die Möglichkeit eines zweiten, zur unsymmetrischen Klasse gehörenden Dauerzustandes des H_2^+ offen bleibt.

Das Theorem (2) des § 4 gestattet uns nun sofort, die Quantenzahlen der Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse anzugeben. Es besagt nämlich, daß die gesuchte Bahn diejenige ist, bei denen die Quantenzahlen die kleinstmöglichen Werte haben. Nun ist der kleinstmögliche Wert der azimutalen Quantenzahl n_3 gleich 1, da ja $n_3 = 0$ zu den im § 7 ausgeschlossenen ebenen Bahnen führt; ebenso ist auch der kleinstmögliche Wert der zur Koordinate μ gehörenden Quantenzahl n_2 gleich 1, da aus $n_2 = 0$ $\mu = \text{const}$ folgen würde, was bei den Bahnen der symmetrischen Klasse schon aus rein kinematischen Gründen nicht möglich ist. *Die Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse hat also die Quantenzahlen* 0, 1, 1. Aus $n_1 = 0$ folgt $\lambda = \text{const}$, die Bahn liegt speziell stets auf *einem* Rotationsellipsoid. Energie und Dimensionen dieser Bahn sollen nun berechnet werden.

Wir gehen dabei ganz nach den Vorschriften des § 7 vor und berücksichtigen noch die Vereinfachungen, die infolge von $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = \text{const}$ entstehen. Als Unbekannte wählen wir λ und x_1. Sind diese gefunden, so ergeben sich Dimensionen und Energie der Bahn nach § 7 aus (47), (48). Aus (41), (36) und (42) folgen x_2, A und B als Funktionen von λ und x_1 (mit Rücksicht darauf, daß x_2 bei der symmetrischen Klasse negativ ist):

$$1 + |x_2| = 1 - x_2 = \frac{(\lambda^2 - 1)^2 (\lambda^2 + x_1)}{(1 - x_1)\lambda^2 (1 + \lambda^2) + (\lambda^2 - 1)^2 x_1} \tag{81}$$

oder, was für die numerische Rechnung zuweilen bequemer ist,

$$1 - x_1 = \frac{(\lambda^2 - 1)^2 (\lambda^2 - |x_2|)}{(1 + |x_2|)\lambda^2 (1 + \lambda^2) - (\lambda^2 - 1)^2 |x_2|} \tag{81a}$$

und

$$A = (1 - x_1)(1 + |x_2|), \quad B = \frac{2(\lambda^4 + x_1 |x_2|)}{\lambda (1 + \lambda^2)}. \tag{82}$$

Die Größen λ und x_1 sind nach § 7, (29a) und (45) bestimmt durch die Gleichungen

$$\oint \frac{d\mu}{\sqrt{(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)}} = \frac{8 - B}{4B} \frac{1}{\lambda} \oint \frac{(\lambda^2 - \mu^2)\, d\mu}{\sqrt{(x_1 - \mu^2)(|x_2| + \mu^2)}} \tag{83}$$

und

$$\frac{J_3}{J_2} = 1; \tag{84}$$

J_2/J_3 ist hierin nach (45) wiedergegeben durch

$$2\pi\frac{J_2}{J_3}=\frac{1}{\sqrt{A}}\oint\frac{\sqrt{(x_1-\mu^2)(|x_2|+\mu^2}\,d\mu}{1-\mu^2}. \tag{85}$$

Die in (83) und (85) vorkommenden Integrale müssen nun auf die Normalform transformiert werden (vgl. die in § 8 eingeführten Bezeichnungen). Dies wird in unserem Fall bewirkt durch die Substitution

$$\mu=-\sqrt{x_1}\cos\varphi. \tag{86}$$

Läuft μ von $-\sqrt{x_1}$ bis $+\sqrt{x_1}$ und wieder zurück bis $+\sqrt{x_1}$, so läuft φ von 0 bis 2π. Und wegen

$$\frac{d\mu}{\sqrt{x_1-\mu^2}}=d\varphi,\qquad |x_2|+\mu^2=(|x_2|+x_1)-x_1\sin^2\varphi$$
$$=(|x_2|+x_1)(1-\varkappa^2\sin^2\varphi)$$

mit

$$\varkappa^2=\frac{x_1}{|x_2|+x_1} \tag{87}$$

erhält man

$$\frac{d\mu}{\sqrt{(x_1-\mu^2)(|x_2|+\mu^2)}}=\frac{1}{\sqrt{x_1+|x_2|}}\,\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\varphi}} \tag{88}$$

Setzt man dies in (83) ein, indem man noch

$(\lambda^2+|x_2|)-(|x_2|+\mu^2)=(\lambda^2+|x_2|)-(x_1+|x_2|)(1-\varkappa^2\sin^2\varphi)$

statt $\lambda^2-\mu^2$ schreibt, so nimmt diese Gleichung (83) die Form an

$$K(\varkappa)=\frac{8-B}{4B}\,\frac{1}{\lambda}\,[(\lambda^2+|x_2|)K(\varkappa)-(x_1+|x_2|E(\varkappa)]$$

oder

$$\left[(\lambda^2+|x_2|)-\frac{4B\lambda}{8-B}\right]K(\varkappa)=(x_1+|x_2|)E(\varkappa). \tag{I}$$

Dies ist also die Gleichgewichtsbedingung für die Kerne.

Den Integranden

$$\frac{(x_1-\mu^2)(|x_2|+\mu^2)}{1-\mu^2}\cdot\frac{d\mu}{\sqrt{(x_1-\mu^2)(|x_2|+\mu^2)}}$$

des in (85) vorkommenden Integrals formen wir zunächst durch Partialbruchzerlegung um. Es ist

$$\frac{(x_1-\mu^2)(|x_2|+\mu^2)}{1-\mu^2}=\left[1-\frac{1-x_1}{1-\mu^2}\right](|x_2|+\mu^2)=(|x_2|+\mu^2)-$$
$$-\frac{1-x_1}{1-\mu^2}\,[|x_2|(1-\mu^2)+(1+|x_2|)\mu^2]=$$
$$=(|x_2|+\mu^2)-(1-x_1)|x_2|-(1-x_1)(1+|x_2|)\frac{\mu^2}{1-\mu^2}.$$

Infolgedessen nimmt (85) zunächst die Form an

$$(89)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\pi}{2}\,\frac{J_3}{J_3} &= \frac{(x_1+|x_2|)\,E(\varkappa)-(1-x_1)\,|x_2|\,K(\varkappa)}{\sqrt{A\,(x_1+|x_2|)}} - \\ &- \sqrt{\frac{(1-x_1)(1+|x_2|)}{x_1+|x_2|}}\,x_1\cdot\int_0^{\pi/2}\frac{\cos^2\varphi}{1-x_1\cos^2\varphi}\,\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\varphi}}. \end{aligned}\right.$$

Indem wir nämlich rechts von 0 bis $\pi/2$ statt von 0 bis 2π integrieren, müssen wir auch links $\pi/2$ statt 2π schreiben.

Das letzte Integral ist von der dritten Gattung. Die Größe n in der Schreibweise des § 8[1]), Gl. (71) fällt hier in das Intervall $(0, -\infty)$, die Formel (75), für die n im Intervall (0, 1) vorausgesetzt war, *gilt hier also nicht.* An deren Stelle tritt hier die Formel

$$(90)\quad \left\{\begin{aligned} \int_0^{\pi/2}\frac{\cos^2\varphi}{1-\cos^2\beta\cos^2\varphi}\,\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\varphi}} &= \frac{1}{\sin\beta\cos\beta\sqrt{1-\varkappa'^2\sin^2\beta}} \\ &\cdot\left\{\frac{\pi}{2}+F(\beta,\varkappa')\,[K(\varkappa)-E(\varkappa)]-E(\beta,\varkappa')\,K(\varkappa)\right\}. \end{aligned}\right.$$

$\varkappa'$ bedeutet hierin wieder wie in (74) den zu $\varkappa$ komplementären Modul $\varkappa'=\sqrt{1-\varkappa^2}$. Bei der Anwendung dieser Formel auf das in (89) vorkommende Integral ist demnach zu setzen

$$(91)\qquad \cos^2\beta = x_1,\quad \cos\beta=\sqrt{x_1}$$

und es zeigt sich dann, daß der Faktor vor der Klammer der rechten Seite von (90) sich mit dem Faktor vor dem Integral in (89) gerade aufhebt. Denn man hat mit Rücksicht auf (87)

$$\sin\beta=\sqrt{1-x_1},$$

$$1-\varkappa'^2\sin^2\beta=\frac{(x_1+|x_2|)-|x_2|(1-x_1)}{x_1+|x_2|}=\frac{x_1(1+|x_2|)}{x_1+|x_2|},$$

also

$$\frac{1}{\sin\beta\cos\beta\sqrt{1-\varkappa'^2\sin^2\beta}}=\frac{\sqrt{x_1+|x_2|}}{x_1\sqrt{(1-x_1)(1+|x_2|)}}$$

und das ist der reziproke Wert des in (89) stehenden Faktors. Wir erhalten somit als Endresultat

$$(II)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\pi}{2}\left(\frac{J_3}{J_3}+1\right) &= \frac{(x_1+|x_2|)\,E(\varkappa)-(1-x_1)\,|x_2|\,K(\varkappa)}{\sqrt{A\,(x_1+|x_2|)}} \\ &+F(\beta,\varkappa')\,E(\varkappa)-[F(\beta,\varkappa')-E(\beta,\varkappa')]\,K(\varkappa). \end{aligned}\right.$$

1) Man findet sie, indem man $\cos^2\varphi$ durch $1-\sin^2\varphi$ ersetzt, gleich

$$n=-\frac{x_1}{1-x_1}.$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (I) für die Kerne und der Forderung (84) $\frac{J_2}{J_3} = 1$ sind nun λ und x_1 wirklich zu berechnen.

Die numerische Auflösung dieser zwei transzendenten Gleichungen mit zwei Unbekannten ist äußerst mühsam und kann nur (mit Benutzung der im § 8 zitierten Legendreschen Tafeln) durch systematisches Probieren geschehen. Die Probe für die Richtigkeit der einmal gefundenen Werte von λ, x_1 ist aber leicht auszuführen, indem man nur diese Werte in (I) und (II) einzusetzen und nachzusehen hat, ob (I) und die Forderung $\frac{J_2}{J_3} = 1$ erfüllt sind. Wir sind so vorgegangen, daß wir zuerst solche Wertepaare von λ und x_1 aufsuchten, welche (I) befriedigen. Auf Grund des Satzes (51) von § 7 braucht dabei λ nur von 1 bis $\sqrt[3]{4} = 1{,}5874$ variiert zu werden. Das Ergebnis wird durch Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

λ	x_1	$\lvert x_2\rvert$	$\alpha = \arcsin x$	x^2	$K(x)$	$E(x)$	B
1	1	0,1019	72° 18′	0,9075	2,6155	1,0986	1,1019
1,1	0,9836	0,1120	71° 21′	0,8977	2,5677	1,1066	1,2951
1,28	0,8668	0,0991	71° 19′	0,8974	2,5662	1,1069	1,6406
1,2820	0,8648	0,0986	71° 21′	0,8977	2,5677	1,1066	1,6444
1,3	0,8459	0,0942	71° 33′	0,8998	2,5778	1,1049	1,6790
1,5	0,5232	0,0068[1])	83° 30′	0,9872	3,5761[1])	1,0179	2,0784
$\sqrt[3]{4} = 1{,}5874$	0,3437	0	90°	1	∞	1	2,2729

Während λ von 1 bis $\sqrt[3]{4}$ wächst, nimmt x_1 monoton ab, $\lvert x_2\rvert$ dagegen steigt erst bis zu einem Maximum und fällt dann bis Null. Der Grenzfall $\lambda = \sqrt[3]{4}$, $x_2 = 0$ entspricht der in § 6 erwähnten Limitationsbewegung, bei der sich das Elektron der Mittelebene asymptotisch nähert, ohne sie in endlicher Zeit zu erreichen.

Wir setzen nun die nach Tab. 1 zusammengehörigen Werte von λ und x_1 in (II) ein und berechnen J_2/J_3. Es ergibt sich auf diese Weise

1) Dieser Wert ist ungenau, da die Tafel für $K(x)$ in diesem Bereich ungenau ist.

Tabelle 2.

λ	1	1,1	1,28	1,2820	1,3	$\sqrt[3]{4} = 1{,}5874$
J_2/J_3	∞	4,5212	1,0131	$1-0{,}00026$	0,8821	0,0618

(Im Fall $\lambda = x_1 = 1$ wird $A = 0$, also $\frac{J_2}{J_3} = \infty$, im Fall $x_2 = 0$ wird $x = 1$, $x' = 0$, folglich $K(x) = \infty$, aber $|x_2|\, K(x) \sim x'^2 K(x) = 0$ und auch

$$[F(\beta, \bar{x}') - E(\beta, x')] K(x) \sim x'^2 K(x) = 0,$$

also wird hier mit Rücksicht auf $E(x) = 1$:

$$\frac{\pi}{2}\left(\frac{J_2}{J_3} + 1\right) = \sqrt{\frac{x_1}{1-x_1}} + \beta.$$

Man erkennt aus der Tabelle zunächst, daß J_2/J_3 eine ständig abnehmende Funktion von λ ist, so daß zu einem gegebenen Wert von J_2/J_3 höchstens *ein* Wertepaar von λ, x_1 gehört; das heißt aber: *Bei den Bahnen $\lambda = const$, d. i. $n_1 = 0$ der symmetrischen Klasse, gibt es zu gegebenen Werten der Quantenzahlen niemals mehr als eine Gleichgewichtsbahn.* Dieses Resultat wurde im vorigen Paragraphen herangezogen.

Ferner sieht man, daß nicht zu jedem Wert von J_2/J_3 überhaupt eine Gleichgewichtsbahn gehört, sondern daß ($J_1 = 0$ vorausgesetzt) für die Gleichgewichtsbahnen stets

$$J_2 > 0{,}0618\, J_3 \tag{92}$$

sein muß. Es ist dies zwar wegen der Kleinheit der Zahl 0,0618 praktisch ohne Bedeutung, da diese Bedingung nur für große n_3 zu einem Ausfall von Quantenbahnen führt [z. B. würden die Quantenzahlen $n_2 = 1$, $n_3 = 17$ der Ungleichung (92) widersprechen]. Prinzipiell scheint uns jedoch das Auftreten von natürlichen unteren Grenzen für die Phasenintegrale von Wichtigkeit zu sein.[1])

1) Liegt der einfachere Fall vor, daß nicht für J_2/J_3, sondern direkt für ein Phasenintegral J eine natürliche untere Grenze J^0 auftritt (wie z. B. in der Theorie der Feinstruktur der Balmerlinien beim Impulsmoment der relativistischen Keplerellipsen), so könnte man daran denken, die Quantenbedingung $J = n\,h$ durch $J - J^0 = n\,h$ zu ersetzen, und in dem erwähnten Beispiel ist dieser Ansatz ja bekanntlich auch tatsächlich

Endlich entnehmen wir der Tabelle den Wert von λ, für welchen $J_2/J_3 = 1$ ist, wie es nach (84) für die Bahn mit den Quantenzahlen (0, 1, 1) gelten muß. Es wird demnach für diese Bahn

$$(93)\quad \begin{cases} \lambda = 1{,}2820, \quad x_1 = 0{,}8648, \quad B = 1{,}6444, \\ A = (1 - x_1)(1 + |x_1|) = 0{,}1485, \quad \mu_1 = \sqrt{x_1} = 0{,}9300. \end{cases}$$

Den bei der numerischen Rechnung gemachten Fehler schätzen wir dabei auf höchstens zwei Einheiten der vierten Dezimale. Die absolute Größe des Kernabstandes und der Wert der Energie (Abtrennungsarbeit des Elektrons) folgen sodann aus (47) und (48) zu

$$(94)\quad \frac{c}{a_1} = 2{,}7679, \quad -\frac{W}{Rh} = 0{,}5175$$

(a_1 = Radius der innersten Bahn des Wasserstoffatoms). Große Halbachse a, kleine Halbachse b und Exzentrizität ε des Rotationsellipsoides, auf dem sich das Elektron bewegt, bestimmen sich aus

$$(95)\quad \begin{cases} c = a\,\varepsilon, \; a = \lambda\, c, \; \varepsilon = \frac{1}{\lambda}, \; b = a\sqrt{1 - \varepsilon^2} = \sqrt{\lambda^2 - 1}\, c, \\ a = 1{,}282\, c = 3{,}5484\, a, \\ b = 0{,}8020\, c = 2{,}2199\, a_1 = 0{,}6256\, a, \\ \varepsilon = 0{,}7800; \end{cases}$$

das Maximum $\bar{z}$ der z-Koordinate des Elektrons ergibt sich nach (13) zu

$$(96)\quad \bar{z} = \lambda\mu \cdot c = 0{,}9300\, a = 1{,}1923\, c = 3{,}3002\, a_1.$$

Die folgende Fig. 8 gibt die Dimensionen dieser Rotationsellipsoidzone, welche die Bahn des Elektrons dicht erfüllt, und die Lagen der Kerne im Vergleich zum Normalzustand des H-Atoms maßstäblich richtig wieder.

§ 11. Folgerungen über das energetische Verhalten und den Charakter der Stabilität des Wasserstoffmoleküions.

Drücken wir die Arbeit $J_{H_2^+}$, die zur Entfernung des Elektrons aus dem eben berechneten Normalzustand des H_2^+

gemacht worden. *Ein solcher Ansatz widerspricht jedoch der Adiabatenhypothese*, da zwar J, keineswegs aber J^0 adiabatisch invariant ist. Im Beispiel der relativistischen Keplerellipse ändert sich z. B. die untere Grenze J^0 des Impulsmomentes bei adiabatischer Veränderung der Kernladung. Die Quantenbedingungen haben also auf jeden Fall die Form $J = n\,h$.

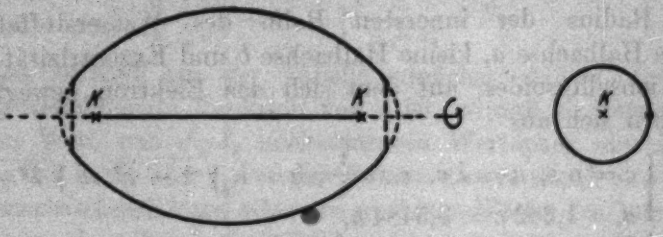
ins Unendliche erforderlich ist, in Volt aus, so ergibt sich nach (94), da Rh 13,58 Volt entspricht:

(97) $$J_{H_2^+} = 7{,}00 \text{ Volt}.$$

Wir wollen daraus die Ionisierungsspannung J_{H_2} des neutralen H_2-Moleküls ermitteln, die zur Überführung desselben in unseren Normalzustand des H_2^+ mit gleichzeitiger Abtrennung eines Elektrons erforderlich ist. Ist D die Dissoziationsarbeit von H_2, die wir zu 3,6 Volt ansetzen können[1]), und $J_H = 13{,}58$ Volt die Ionisierungsspannung des H-Atoms, so muß gelten

(98) $$J_{H_2} + J_{H_2^+} = D + 2\,J_H = 30{,}7 \text{ Volt}.$$

Man sieht dies leicht ein, wenn man dem H_2 seine beiden Elektronen zuerst auf dem Weg über das H_2^+, sodann nach voran-



H_2^+-Ion H-Atom

Fig. 8.

gegangener Dissoziation in zwei neutrale Atome wegnimmt und die Energiebilanz dieser beiden Prozesse aufstellt. Aus (97) und (98) folgt sodann

(99) $$J_{H_2} = 23{,}7 \text{ Volt}.$$

Diese Spannung liegt bemerkenswerterweise höher als die (bereits beobachtete) Ionisierungsspannung $J'_{H_2} = D + J_H = 17{,}1$ Volt, die zur Überführung von H_2 in $H + H^+ +$ Elektron erforderlich ist (vgl. darüber auch § 1).

Die zur Überführung von H_2 in $H_2^+ +$ Elektron nötige Spannung ist bisher leider noch nicht beobachtet worden. Beim Vergleich künftiger Beobachtungen mit dem theoretischen Wert (99) ist zweierlei zu beachten. Erstens könnte es sein, daß eine direkte Überführung von H_2 in den *unangeregten* Zustand des H_2^+ durch Elektronenstoß gar nicht vorkommt, wie bereits in § 1 dargelegt wurde; dann würde die beobachtete

1) J. Franck, Phys. Zeitschr. 22, S. 468. 1921.

Ionisierungsspannung höher liegen als der Wert (99). Und zweitens lassen unsere theoretischen Ergebnisse die Möglichkeit eines zweiten stabilen Normalzustandes des H_2^+, der zur unsymmetrischen Klasse gehört, noch offen; dann könnten *zwei* Ionisierungsspannungen J_{H_2} vorhanden sein, bei denen H_2^+-Bildung auftritt.

Betrachten wir nun den Prozeß $H_2^+ \to H + H^+$. Der Anfangszustand hat nach (94) die Energie $-0{,}52\,Rh$, der Endzustand die Energie $-Rh$; dieser ist also von kleinerer Energie und bei dem Prozeß würde eine Energie*abgabe* erfolgen. Dennoch tritt er nicht spontan ein. Dies folgt aus der Erfahrung, da sonst das H_2^+ nicht längere Zeit bestehen könnte und ist auf Grund unseres Modells auch theoretisch ohne weiteres zu erklären. Denn, wie bereits in § 2 hervorgehoben wurde, ist für das Eintreten oder Nichteintreten dieses Prozesses die dynamische und nicht die energetische Stabilität des Modells ausschlaggebend: Ein Zerfall eines dynamisch stabilen Modells, der spontan oder schon bei Einwirkung beliebig schwacher äußerer Kraftfelder erfolgt, ist mechanisch unmöglich. Auch ein spontaner Zerfall des H_2^+ unter Ausstrahlung der freiwerdenden Energie ist nach Korrespondenzprinzip nicht zu erwarten. Man müßte dann übrigens auch eine Vereinigung von H und H^+ zu H_2^+ unter Lichtabsorption erwarten, was wohl als undenkbar bezeichnet werden muß. (Der Zerfall des H_2^+ unter Ausstrahlung ist aus demselben Grund nicht möglich wie die Dissoziation von H_2 in 2 H durch Absorption einer Frequenz, deren $h\nu$ der Dissoziationsarbeit von 3,6 Volt entspricht.) Ebenfalls unmöglich ist ferner nach § 8 ein indirekter Zerfall des H_2^+ durch Strahlung, bei dem zuerst ein Übergang von einer stabilen zu einer instabilen Bahn unter Ausstrahlung erfolgt. Denn nach § 8 bilden die stabilen und instabilen Bahnen verschiedene Klassen und zwischen denen können mit Ausstrahlung verbundene Übergänge nicht vorkommen. Daß der Zerfall des H_2^+ durch Elektronenstöße ausgelöst werden kann, ist allerdings sehr wohl möglich, sogar bei beliebig kleinen Anfangsgeschwindigkeiten des stoßenden Elektrons. Denn wegen der zwischen dem Elektron und dem H_2^+ herrschenden Anziehungskraft würde das Elektron, sobald es mit dem H_2^+ zusammentrifft, eine endliche kinetische Energie bekommen haben und

auch ein starkes störendes Kraftfeld darstellen. In der Tat wurde der Zerfall von H_2^+ bei Zusammenstößen von Dempster beobachtet. Solange man aber die H_2^+-Ionen nicht mit anderen Teilchen zusammenstoßen läßt, ist man ihrer dauernden Fortexistenz sicher. Wir müssen also das H_2^+ als *metastabil* bezeichnen: Es stellt nicht den Zustand kleinster Energie des aus 2 Kernen und einem Elektron bestehenden mechanischen Systems dar, denn ein H-Atom und ein isoliertes Elektron haben eine kleinere Energie. Unbeschadet dessen ist aber die Einwirkung eines endlichen Kraftfeldes nötig, um das H_2^+ in diesen Zustand überzuführen.

Es ist endlich lehrreich, den von uns berechneten Quantenzustand mit der einquantigen Kreisbahn der Mittelebene energetisch zu vergleichen. Während die erstgenannte Bahn die Energie $-0{,}52\,Rh$ hat, ist letztere von der beträchtlich kleineren Energie $-0{,}88\,Rh$ und scheint überhaupt der Quantenzustand kleinster Energie des H_2^+ zu sein (es bliebe nur noch der Vergleich mit der unsymmetrischen Klasse genauer durchzuführen). Es zeigt sich also, daß gerade die Bahn kleinster Energie dynamisch instabil ist und in Wirklichkeit nicht vorkommen kann und daß auch Übergänge von anderen stabilen Bahnen unter Ausstrahlung in dieselbe nicht stattfinden können, obwohl dies energetisch möglich wäre. Genau das gleiche ist bekanntlich beim He der Fall, wo die Bahn, bei der die Elektronen an den beiden Enden eines Durchmessers auf einem und demselben Kreis um den Kern umlaufen, zwar von kleinerer Energie als der wirkliche Normalzustand des He, aber dynamisch instabil und nach Bohr[1]) von den anderen Bahnen aus unerreichbar ist. *Der wirkliche Normalzustand des* H_2^+ *steht zur einquantigen Kreisbahn in der Mittelebene, was Energie und Stabilität anlangt, im selben Verhältnis, wie der wirkliche Normalzustand des* He *zum früheren Bohrschen* He*-Modell.*

§ 12. Über die mögliche Weiterführung der Theorie im Hinblick auf das Viellinienfunkenspektrum.

Wie wir gesehen haben, ist eine Prüfung des H_2^+-Modells durch die Erfahrung zurzeit noch nicht möglich, wird jedoch in Zukunft auf Grund einer Ergänzung der bisherigen An-

1) N. Bohr, a. a. O. Anm. 1, S. 47.

regungsversuche durch Elektronenstoß am Wasserstoff vielleicht vorgenommen werden können. Eine viel schärfere empirische Probe auf das Modell ergäbe sich jedoch, wenn es gelänge, die Theorie so weit zu verfeinern, daß das vom H_2^+ emittierte Spektrum mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden kann. Es könnte nämlich sein, daß dieses Spektrum einen Teil des beobachteten Viellinienspektrums des Wasserstoffs bildet und bloß bisher von dem vom neutralen H_2 herrührenden Teil des Viellinienspektrums nicht getrennt werden konnte. Der erstgenannte Teil soll mit sinngemäßer Übertragung einer bei den Serienspektren üblichen Terminologie das *Viellinienfunkenspektrum* genannt werden. Die Anregungsbedingungen für dieses Spektrum sind allerdings von denen für das Spektrum des neutralen H_2 verschieden: Zur Erregung des H_2^+-Spektrums sind beträchtlich höhere Elektronenegschwindigkeiten erforderlich, da hier das H_2 zunächst (durch einen einzigen Stoßakt) in einen angeregten Zustand des H_2^+ übergeführt werden muß. Ob diese Anregungsbedingungen bei den bisherigen Beobachtungen des Wasserstoff-Viellinienspektrums erfüllt waren, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Jedenfalls wäre es von großem Interesse, dieses Viellinienfunkenspektrum theoretisch aus dem Modell des H_2^+ zu berechnen und nachzusehen, ob die berechneten Linien unter den tatsächlich beobachteten Linien des Viellinienspektrums vorkommen.

Zur theoretischen Berechnung des Viellinienfunkenspektrums wäre zunächst erforderlich, die noch fehlende Untersuchung der Stabilität des Kerngleichgewichtes der unsymmetrischen Klasse durchzuführen und vor allem auch die Energie der angeregten Zustände des H_2^+ numerisch zu berechnen, wie es hier bloß für den unangeregten Zustand der symmetrischen Klasse geschehen ist. Dies würde jedoch noch nicht genügen. Denn aus der Theorie der Bandenspektren ist bekannt, daß die Schwingungen und Rotationen bzw. Kreiselbewegungen der Kerne für diese eine wesentliche Rolle spielen, jetzt also nicht mehr bei der ersten Näherung der ruhenden Kerne stehen geblieben werden darf.

Zu den drei Elektronenquantenzahlen, die bisher verwendet wurden, müssen noch zwei weitere hinzutreten: die Quantenzahl p der Kernschwingung und die Quantenzahl m der Präzessionsbewegung. Wir haben im ganzen also 5 Quanten-

zahlen.[1]) Nach dem Korrespondenzprinzip muß die Auswahlregel gelten: m und n_3 (azimutale Elektronenquantenzahl) können nur um ± 1 oder 0 springen. Der Sprung 0 bei m ist erlaubt, weil in der Fourierreihe der parallel der Präzessionsachse gewählten Koordinate die zu m korrespondierende Periode der Präzession um diese Achse notwendig fehlen muß. In analoger Weise ist der Sprung 0 bei n_3 erlaubt, weil schon beim ruhenden Molekül in der Fourierreihe für die parallel zur Verbindungslinie der Kerne gewählte z-Koordinate die zu n_3 korrespondierende Periode nicht vorkommt. Die Möglichkeit des Sprunges 0 von m muß sich darin äußern, daß bei *jeder Bande stets ein Nullzweig auftritt*. Ferner können bei den Bahnen der symmetrischen Klasse p und m nicht springen, ohne daß zugleich wenigstens eine der drei Elektronenquantenzahlen n_1, n_2, n_3 springt (kein ultrarotes Spektrum); bei den Bahnen der unsymmetrischen Klasse könnte dies aber wohl der Fall sein. Die Bandenlinien sind ferner nach der Theorie von Kratzer[2]) als einfach zu erwarten, da der Elektronendrehimpuls die Richtung der Verbindungslinie der Kerne hat.

Um nun das Bandenspektrum quantitativ zu berechnen, ist es nötig, auch die Rückwirkung der Kernbewegung auf das Elektron in Rechnung zu stellen. Es dürfte sich dies mit derselben störungstheoretischen Methode bewerkstelligen lassen, die bereits im § 9 im Spezialfall der Kernschwingung ohne Präzessionsbewegung erwähnt wurde. Die Frage ist auch insofern von allgemeinerem Interesse, als hier zum erstenmal die Möglichkeit vorhanden ist, zu untersuchen, mit welcher Näherung die Kreiselbewegung eines Moleküls der eines starren Körpers gleichgesetzt werden darf, was in der Theorie der Bandenspektren bisher immer vorausgesetzt werden mußte. Auf diese allgemeinen Fragen soll bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden. Die spezielle Durchrechnung des H_2^+-Spektrums erfordert jedenfalls eine ungeheure Rechen-

1) Die Anzahl der Freiheitsgrade unseres mechanischen Systems bei festem Schwerpunkt ist dagegen 6. Diese Diskrepanz rührt daher, daß das System noch insofern entartet ist als die Stellung des ganzen Moleküls im Raum willkürlich bleibt. Hat man es aber mit dem Einfluß äußerer Felder auf die Linien des H_2^+-Spektrums zu tun (Stark- oder Zeemaneffekt), so verschwindet die Entartung und es kommt auch noch eine 6. Quantenzahl hinzu.

2) A. Kratzer, Münchener Habilitationsschrift 1921.

arbeit. Doch wird es vielleicht möglich sein, wenigstens die zu einem einzigen, möglichst einfach gewählten Quantensprung der Elektronenquantenzahlen gehörige Bande quantitativ auszurechnen.

Zusammenfassung.

1. Aus den bisherigen Anregungsversuchen am Wasserstoff kann über die Energie des H_2^+ in dessen Normalzustand nichts entnommen werden.

2. Von einem Quantenzustand kann nur dann erwartet werden, daß er in Wirklichkeit vorkommt, wenn er die Bedingung der dynamischen Stabilität erfüllt. Diese besagt: Alle mechanischen Bahnen, die man durch irgendeine unendlich kleine Variation der Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten aller im System vorhandenen Kerne und Elektronen aus den ursprünglichen Bahnen dieser Kerne und Elektronen erhält, sollen diesen in ihrem ganzen geometrischen Verlauf unendlich benachbart bleiben.

3. Für unelastische, strahlungslose Zusammenstöße von Atomen oder Molekülen mit freien Elektronen oder Atomen und Molekülen untereinander kann ein Korrespondenzprinzip betreffend das Verhältnis der gewöhnlichen Mechanik zur Quantentheorie aufgestellt werden, welches dem von Bohr für Strahlungsvorgänge aufgestellten analog ist.

4. In jedem bedingt-periodischen System ist die Energie eine ständig anwachsende Funktion der zu quantelnden Phasenintegrale. Dieses Theorem läßt sich auch auf solche Systeme ausdehnen, welche Parameter enthalten, die aus einer Gleichgewichtsbedingung bestimmt werden. Vorausgesetzt wird, daß die Bahnen, deren Energie verglichen wird, stetig miteinander zusammenhängen.

5. Das dem Molekülion H_2^+ entsprechende mechanische Problem führt zunächst auf das Problem der zwei festen Zentren, dem noch eine Gleichgewichtsbedingung für die Kerne hinzuzufügen ist (Gleichgewichtsbahnen) und kann deshalb nach der Methode der Separation der Variablen gelöst werden.

6. Die ebenen Gleichgewichtsbahnen, für die $p_\varphi = 0$ ist, kommen nicht in Betracht, teils weil sie instabil sind (Pendelbahnen), teils weil bei ihnen das Elektron im Lauf seiner Bewegung dem Kern beliebig nahe kommen würde. Die räumlichen Gleichgewichtsbahnen ($p_\varphi \neq 0$) zerfallen in drei getrennte

Klassen, die nicht stetig miteinander zusammenhängen: Die Bahnen der Mittelebene, die Bahnen, die symmetrisch und diejenigen, welche unsymmetrisch zur Mittelebene liegen. Mit Ausstrahlung verbundene Übergänge zwischen Quantenzuständen verschiedener Klassen sind nach Bohr auszuschließen. Die Gleichgewichtsbahnen der Mittelebene erweisen sich als instabil bei einem Anstoß des Elektrons senkrecht zur Ebene, die symmetrische Klasse erweist sich als stabil, während bei der unsymmetrischen Klasse die Stabilitätsfrage noch unbeantwortet bleibt.

7. Die Bahn kleinster Energie der symmetrischen Klasse hat die Quantenzahlen (0, 1, 1); sie erfüllt eine Zone eines bestimmten Rotationsellipsoids überall dicht. Dimensionen und Energie dieser Bahn werden berechnet (vgl. Fig. 8). Die Möglichkeit eines zweiten, zur unsymmetrischen Klasse gehörenden Dauerzustandes des H_2^+ bleibt offen.

8. Die Ionisierungsspannung des neutralen H_2-Moleküls, die zu dessen Überführung in den berechneten Normalzustand des H_2^+ bei gleichzeitiger Abtrennung eines Elektrons erforderlich ist, ergibt sich als größer als die zur Überführung von H_2 in $H + H^+ +$ Elektron nötige Spannung. Dementsprechend würde auch der Prozeß $H_2^+ \rightarrow H + H^+$ unter Energie*abgabe* verlaufen müssen. Er tritt jedoch wegen der dynamischen Stabilität des Modells *nicht* spontan ein, auch nicht bei gleichzeitiger Ausstrahlung. Durch Elektronenstoß ist er vielleicht auszulösen. Das H_2^+ ist deshalb als *metastabil* zu bezeichnen. Der wirkliche Normalzustand des H_2^+ steht zur einquantigen Kreisbahn in der Mittelebene, was Energie und Stabilität anlangt im selben Verhältnis wie der wirkliche Normalzustand des He zum früheren Bohrschen He-Modell.

9. Über die Theorie des vom H_2^+ emittierten Bandenspektrums (Viellinienfunkenspektrums) werden einige vorläufige Angaben gemacht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik in München begonnen und im physikalischen Institut, theoretische Abteilung in Göttingen vollendet. Es ist mir eine Freude, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Sommerfeld, für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr stets entgegengebracht hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 4. März 1922.)

2. *Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen;*

von Franz Simon.

Nernst[1]) hat mit seinen Mitarbeitern eine Methode geschaffen, die wahren spezifischen Wärmen bis zu den tiefsten Temperaturen herab zu messen. Das Wesentliche der Methode ist folgendes: Die zu messende Substanz schwebt, an einem Faden hängend, zur thermischen Isolierung in einem sehr vollkommenen Vakuum. Sie wird, falls sie thermisch gut leitet, als kompakter Block verwendet, im anderen Falle in zerkleinerter Form in ein möglichst leichtes Kalorimeter eingeschlossen, innerhalb dessen durch Füllung mit Wasserstoff für einen guten Temperaturausgleich gesorgt ist. Dem Kalorimeter bzw. dem Substanzblock wird durch ein Heizdraht eine bestimmte Menge elektrischer Energie zugeführt und die dadurch bedingte Temperaturerhöhung gemessen. Bei der ersten Ausführungsform wird diese Temperaturerhöhung durch die Widerstandsänderung desselben Platindrahtes bestimmt, der auch als Heizdraht dient. Bei der zweiten Form[2]) wird sie durch ein Thermoelement gemessen, dessen zweite Lötstelle an einem mit einem Bleiblock beschwerten Mantel liegt, der, das Kalorimeter umschließend, von ihm thermisch isoliert angebracht ist. Der Block hat eine so große Wärmekapazität, daß der Mantel seine Temperatur, die durch ein Bleiwiderstandsthermometer bestimmt und ungefähr gleich der des Kalori-

---

1) Siehe besonders W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. S. 395. 1911. Ausführliche Beschreibungen und Literaturangaben in W. Nernst: „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes". Halle 1918. S. 24 ff.

2) W. Nernst und F. Schwers, Ber. d. Pr. Akad. 12. Febr. 1914.

meters gehalten wird, nur sehr langsam ändert. Der Vorteil dieser zweiten Form, die sich später auch in den Händen von Günther[1]) bewährt hat, ist im wesentlichen die schnelle und einfache Bestimmbarkeit der Temperaturänderungen. Daher wurde bei der Fortsetzung der Messungen diese Form beibehalten, und es handelte sich im experimentellen Teil dieser Arbeit darum, die Meßgenauigkeit noch weiter zu steigern.

Die Hauptmomente, die die Genauigkeit dieser Messungen beeinträchtigen, waren die große Wärmekapazität des leeren Kalorimeters, die in ungünstigen Fällen bis über 90 Proz. der des gefüllten ausmachte, und die relativ großen Gänge der Thermokraft des Elements. Eine Vergrößerung der ganzen Apparatur hätte beide Fehlerquellen verkleinert, jedoch auch den Verbrauch an flüssigem Wasserstoff erhöht. Es mußte deshalb zuerst untersucht werden, welche Faktoren für die Höhe dieses Verbrauchs in Betracht kamen. Da der Apparat, bevor der flüssige Wasserstoff angesetzt wurde, schon durch abgepumpte flüssige Luft vorgekühlt war, so handelte es sich darum, festzustellen, wieviel Kalorien nötig waren, um ihn von ca. 70° auf 15° abs. abzukühlen. Diese Wärmemenge setzte sich aus drei Teilen zusammen, den für die Abkühlung des Kalorimeters, des Mantels und des diese Teile umschließenden Glasrohres.[2]) Der auf das Kalorimeter fallende Teil war natürlich von der Füllung abhängig, er schwankte zwischen 15 und 100 Kalorien. Zur Abkühlung des Mantels, der aus 125 g Blei und 100 g Kupfer bestand, brauchte man 250 Kalorien, für die des Glasrohres, das einen Durchmesser von 5,3 cm, eine Wandstärke von 0,12 cm hatte und 35 cm tief in den flüssigen Wasserstoff eintauchte, 225 Kalorien. Erhebliche Mengen flüssigen Wasserstoffs wurden noch deswegen verbraucht, weil er wegen des großen Volumens des Glasrohres sehr hoch im Dewargefäß stieg und dadurch nicht nur große Teile des Apparates, sondern auch des Gefäßes kühlen mußte. Es wurde daher versucht, durch folgende Konstruktion zu erreichen, daß der Teil des Wasserstoffverbrauchs, der nicht zur Abkühlung des Mantels und Kalorimeters diente, und der

1) P. Günther, Ann. d. Phys. 51. S. 828. 1916; 63. S. 476. 1920.
2) Vgl. Figuren in den Arbeiten Anm. 2 u. 3 S. 1.

etwa die Hälfte des Gesamtverbrauchs ausmachte, herabgesetzt wurde.

Am oberen, ungekühlten Teil des Apparates (Fig. 1 u. 2) wurde mittels eines Schliffes (*L*) ein 45 cm langes Neusilberrohr (*N*) von 14 mm Durchm. und 0,1 mm Wandstärke angesetzt, an dessen unterem Ende ein Deckel (*De*) aus Kupferblech hart angelötet war. Über diesen paßte ein aus 0,3 mm starkem Kupferblech gedrückter Becher (*B*), der so groß war, daß er

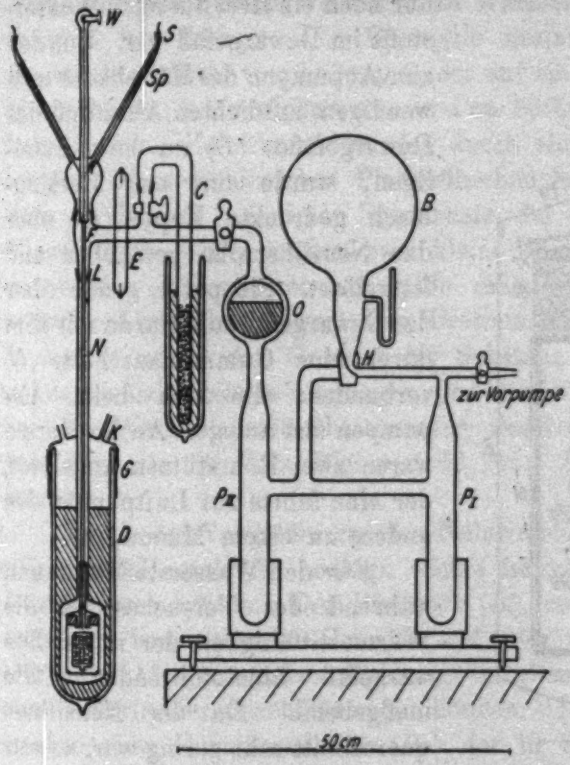


Fig. 1.

Fig. 1a.

von dem in ihm schwebenden Mantel (*M*) ca. 1 cm abstand. Der Becher wurde vor und nach jedem Versuch an- und abgelötet, eine Operation, die nur einige Minuten in Anspruch nahm. Es zeigte sich, nachdem der Kupferbecher zum Verstopfen etwaiger feiner Poren verzinnt worden war, daß sowohl der ganze Metallteil, wie auch die Lötstelle absolut vakuumdicht hielten.

Bei dieser Einrichtung wurde das Hochsteigen des Wasserstoffs durch das geringe Gesamtvolumen des Metallteils vermieden und erreicht, daß die zur Abkühlung notwendige Wärmemenge auf ca. 90 Kalorien herabgesetzt wurde, da man die Metallteile sehr dünn halten konnte. Ferner war ein Vorteil dieser Anordnung, daß der guten Wärmleitfähigkeit des Kupferbechers wegen um den ganzen Mantel herum immer die gleiche Temperatur herrschte, auch wenn nur noch ein Rest flüssigen Wasserstoffs im Dewargefäß war. Um den zum Abpumpen des Kältebades notwendigen luftdichten Abschluß des Dewargefäßes (*D*) zu bewerkstelligen, wurde eine aus Messingblech gedrückte Kappe (*K*) über das Neusilberrohr geschoben und festgelötet. Sie paßte genau über das Dewargefäß und wurde mit ihm durch eine Gummimanschette (*G*) verbunden, die sich beim Abpumpen fest anlegte. An der Kappe waren zwei Rohrstutzen angelötet, der eine führte zur Luftpumpe, der andere zu einem Manometer.

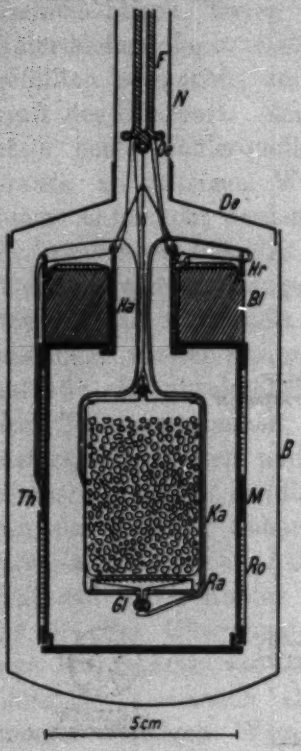


Fig. 2.

Für den Wasserstoffverbrauch während des Versuches ist die Wärmeleitfähigkeit der in das Dewargefäß hineinführenden Teile maßgebend. Da der Neusilberquerschnitt sehr gering war, so war die von oben zugeleitete Wärmemenge ca. $^2/_3$ so groß, wie früher, so daß man sogar durch Abpumpen den Wasserstoff zum Gefrieren bringen konnte.

Infolge der durch die besprochenen Maßnahmen erzielten Wasserstoffersparnis war es jetzt möglich, die Dimensionen des Kalorimeters (*Ka*) zu vergrößern. Dabei handelte es sich darum, das Verhältnis von Fassungsvermögen zu Wärmekapazität möglichst zu steigern. Dies wurde einmal durch günstigere Form-

gebung erreicht. Das alte Kalorimeter hatte bei einer Länge von 50 mm einen Durchmesser von 19 mm, das neue bei der gleichen Länge einen solchen von 30 mm. Dann wurde das Kalorimeter aus Kupferblech von 0,1 mm Wandstärke gefertigt, wodurch ein Gesamtgewicht von nur 8 g erreicht wurde. Seine Wärmekapazität wurde zwischen 16° und 300° abs. durch Messung bestimmt, sie betrug ca. $^2/_3$ der des alten. Da es außerdem ein $2^1/_2$ mal so großes Volumen hatte, so war das Verhältnis von Fassungsvermögen zu Wärmekapazität ca. 4 mal so groß wie früher. Die Heizspule bestand aus 6 m eines Konstantandrahtes von 0,03 mm Ø, der auf einen dünnen Kupferblechrahmen (*Ra*) gewickelt war und ca. 3600 Ohm Widerstand hatte. Seine Zuleitungen wurden durch ein mit einem Glastropfen (*Gl*) verschlossenes Platinröhrchen herausgeführt. An dem am Deckel befestigten Rohransatz, der zum Einfüllen des Wasserstoffs diente, wurden zwei kleine Häkchen angelötet, an denen das Kalorimeter mit Hilfe einer Seidenschnur freischwebend aufgehängt war. Zur Bestimmung der verwendeten Lotmenge wurde das Gewicht der Substanz von dem des zugelöteten Kalorimeters abgezogen und die Differenz gegen das bei der Wärmekapazitätsbestimmung des leeren Kalorimeters gefundene als 50 Proz. Blei und 50 Proz. Zinn in Rechnung gesetzt.

Durch die Vergrößerung des Kalorimeters war auch eine solche des Mantels (*M*) bedingt. Seine Länge war 10 cm, sein Durchmesser 5,2 cm. Der Bleiblock (*Bl*), dessen Gewicht aus später zu besprechenden Gründen auf 400 g erhöht wurde, war mit einer 17 mm starken Bohrung versehen, um die Drähte zum Kalorimeter durchführen zu können. In dieser Bohrung steckte eine Hartgummihülse (*Ha*) der in der Figur ersichtlichen Form, an der die zur Aufhängung dienende Schnur befestigt war. Der zur Temperaturbestimmung dienende Bleidraht wurde in zwei in das Kupferrohr gedrehte, durch einen Längsnut verbundene Nute gewickelt, wobei er gegen das Rohr durch Seidenpapier isoliert war und durch Bestreichen mit Schellack festgehalten wurde. Über das Rohr paßte genau ein dünnwandiges ebensolches (*Ro*), das an seinen Berührungsstellen mit dem ersten durch Woodsches Metall verlötet wurde. Diese Anordnung bewirkte besser, als das früher verwendete auf-

geklebte Stanniolpapier, daß das Widerstandsthermometer nicht infolge der von außen zugestrahlten und -geleiteten Wärme eine andere Temperatur annahm als der Mantel. Die Lötstelle (*Th*) des Thermoelements wurde in der Mitte zwischen beiden Teilen des Widerstandsthermometers angebracht, so daß selbst bei event. Temperaturdifferenzen längs des Mantels das Widerstandsthermometer die Temperatur der Lötstelle angab. Auf den Bleiblock wurden mit Schellack einige Windungen (*Co*) eines 0,03 mm starken Konstantandrahtes mit einem Widerstand von ca. 1000 Ohm aufgeklebt, der unter Zwischenschaltung eines Lampenrheostaten an das 110 Voltnetz angeschlossen werden konnte. Dadurch war es möglich, den Mantel beim Übergang in höhere Temperaturgebiete schnell hochheizen und zugleich seine Temperatur am Widerstandsthermometer verfolgen zu können.

Für die Größe der Gänge der Thermokraft sind die Wärmeleitung längs der Zuleitungsdrähte und die Wärmestrahlung und -leitung im Innern des Apparates maßgebend. Die letztere ist abhängig von der Höhe des Vakuums. Geringe Gasreste sind immer noch vorhanden, da sich bei dieser Apparatur gefettete Hähne und Schliffe nicht vermeiden lassen. Außerdem befinden sich am Kalorimeter und am Mantel noch Spuren organischer Substanzen, die teils vom verwendeten Isoliermaterial, teils von dem nicht zu umgehenden Anfassen dieser Teile beim Einsetzen stammen. Bei Abkühlung des Apparates auf tiefste Temperaturen waren die Dampfdrucke dieser organischen Substanzen praktisch Null; sie wurden erst merklich von ca. 150° abs. an. Der Dampfdruck des verwendeten Hahnfetts (Vakuumfett von Kahlbaum) war außerordentlich gering. Außerdem zeigte es sich, daß, wenn der Apparat einige Zeit an der Pumpe gelegen hatte, die Nachlieferung von Gas aus dem Fett nur sehr langsam vor sich ging. Es ist dies wohl so zu erklären, daß zuerst an der Oberfläche die relativ leichter flüchtigen Teile verdampfen, und der Rest dann eine Art Schutzhülle bildet. Das Vakuum wurde zuerst durch Kühlung von Kokosnußkohle, die vorher einige Stunden im Vakuum ausgeglüht worden war, durch flüssigen Wasserstoff bzw. durch flüssige Luft erzeugt. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß man bei höheren Temperaturen (von ca. 150° abs.

an) ein besseres, bei tiefen Temperaturen ein ebenso gutes Vakuum durch die Quecksilberdiffusionspumpen erhält, falls man die Quecksilberdämpfe durch flüssige Luft ausfriert, wurde nur noch mit diesen Pumpen gearbeitet. Dazu wurde das von Volmer[1]) angegebene Pumpenaggregat in der von Segebade[2]) und dem Verfasser modifizierten Schaltung[3]) verwendet.

Zwischen der Pumpe (*PI*), die ein Vorvakuum von 20 mm, und der Pumpe (*PII*), die ein solches von $^1/_{100}$ mm benötigt, war ein ca. 3 Liter fassender Ballon (*B*) durch einen Schliff (*H*) so angeordnet, daß man ihn durch Drehen einmal vor, einmal hinter Pumpe *I* legen konnte. Er wurde zuerst mit Hilfe von *PI* und einer Vorpumpe bis auf unter $^1/_{100}$ mm leergepumpt, dann wurde nach seiner Abschaltung der Apparat evakuiert, und schließlich der Ballon als Vorvakuum vor Pumpe *I* gelegt. Dies hatte den Vorteil, daß man während des Stunden dauernden Versuches nicht dauernd eine Vorpumpe laufen lassen mußte. Der Druck im Ballon stieg während dieser Zeit kaum merklich, da die geförderten Gasmengen ja nur sehr gering sind. Oberhalb *PII* wurde ein Gefäß (*O*) mit flüssiger Luft angebracht, um die Quecksilberdämpfe auszufrieren. Es möge noch erwähnt werden, daß das Entladungsrohr (*E*) lediglich zur groben Orientierung über die Höhe des Vakuums diente, ein Aufhören der Entladung bedeutete noch nicht, daß das Vakuum für den Versuch genügte.

Die durch Wärmestrahlung von oben zugestrahlte Wärmemenge war durch den kleinen Querschnitt des Neusilberrohres sehr herabgesetzt worden. Zur Verkleinerung der Strahlungsverluste im Innern hatte die Dimensionierung des Kalorimeters beigetragen. Die Größe der durch Wärmestrahlung und Leitung übertragenen Wärmemenge ist abhängig von den auftretenden Temperaturdifferenzen. Diese sind klein zwischen Kalorimeter und Mantel, höchstens 5°, groß dagegen zwischen Mantel und Kältebad, bis zu 40°. Aus diesem Grunde wurde das Gewicht des Bleiblocks so erheblich gesteigert.

---

1) M. Volmer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 52. S. 804. 1919.

2) P. Segebade, Diss. Berlin 1921.

3) Das Pumpenaggregat wird in dieser Schaltung von der Firma Hanff & Buest, Berlin, Luisenstr. 67 geliefert.

Um die Wärmeleitung längs der Zuleitungsdrähte zu vermindern, konnte man ihren Durchmesser herabsetzen. Eine Grenze war durch ihre mechanische Festigkeit gesetzt, und bei den Zuführungsdrähten zur Heizspirale dadurch, daß wegen der Wärmeentwicklung in ihnen ihr Widerstand sehr klein gegen den der Heizspirale sein mußte. Aus diesem Grunde war der Widerstand der letzteren von 100 auf 3600 Ohm erhöht worden. Als Material für die Zuführungsdrähte wurde statt des bisher vorhandenen Kupfers Konstantan genommen. Die zur Heizspirale führenden erhielten einen Durchmesser von 0,2 mm, die Stromzuführungsdrähte für das Bleithermometer und die für die Spirale auf dem Bleiblock einen solchen von 0,075 mm. Dadurch war bei gegebenem Widerstand der Querschnitt und damit die mechanische Festigkeit größer, außerdem wurde der Widerstand praktisch unabhängig von der Temperatur, so daß dafür keine Korrektion erforderlich war. Der Ersatz durch Konstantan war wegen der dabei auftretenden Thermokräfte bei den Drähten nicht möglich, die zum Messen kleiner elektromotorischer Kräfte dienten, also bei den Zuführungen zum Thermoelement und den Spannungsabnehmern des Bleithermometers. Für diese wurde Kupferdraht von 0,05 mm Ø verwendet. Der Gesamtquerschnitt der Zuführungsdrähte, der bei Günther ca. 0,15 qmm Kupfer betragen hatte, war jetzt 0,008 qmm Kupfer und 0,08 qmm Konstantan, der Wärmefluß längs der Drähte also ca. $^1/_{10}$ so groß wie früher. Bei tiefen Temperaturen war er wegen der Verwendung des Konstantans noch geringer.

Die Aufhängevorrichtung mußte folgende Aufgaben erfüllen: Sie mußte erstens ein Senken des gesamten Innenteils um ca. 10 cm erlauben. Das war nötig, um beim Einsetzen des Kalorimeters und beim Zusammenlöten der Drähte bequem alle Teile erreichen zu können. Zweitens sollten alle Drähte nicht wie bisher frei herunterhängen, sondern in ihrem ganzen Verlauf festgelegt sein, um ein zufälliges Berühren der Gefäßwände zu vermeiden, das Unregelmäßigkeiten der Temperaturgänge zur Folge gehabt hätte.

Beides wurde durch folgende Konstruktion erreicht: eine geklöppelte Seidenschnur war am oberen Ende des Apparates an einer von außen drehbaren Welle (W) angebracht. Etwas

oberhalb des Schliffes (*L*) waren an ihm zwei miteinander verbundene Glasfäden (*F*) von ca. 1,5 mm Durchmesser befestigt, die oben und unten in je eine Öse (*Oe*) ausliefen. An der unteren hing an einer ca. 10 cm langen Schnur der Mantel und das Kalorimeter. Die Zuführungsdrähte, die am Mantel durch zwei mit Bohrungen versehene Hartgummihülsen (*Ha* und *Hr*) geführt wurden, waren längs beider Glasfäden mit Schellack angeklebt. Oben wurden sie nach Führung durch die Bohrungen eines Glasrohres (*R*) zu je einer Stahlspirale (*Sp*) geführt, von denen jede für sich in einem Glasrohr angebracht war, aus dessen oberem Ende der Draht mittels Siegellackdichtung (*S*) herausgeführt wurde. Die Stahlspiralen dienten selbst als Stromleiter, außer bei den Zuführungen, wo Thermokräfte gestört hätten. Bei diesen wurde um die Stahlspirale noch eine solche aus Kupferdraht gelegt. Durch Drehen der Kurbel (*W*) konnte man den gesamten Innenteil senken, wobei die Stahlspiralen für die mechanische Spannung der Drähte sorgten.

Diese Vorrichtung hatte noch den Vorteil, daß man bei Beginn des Versuches den Mantel direkt auf den Boden des Kupferbechers aufsetzen konnte, wodurch die Zeit, die zu seiner Abkühlung nötig war, sehr herabgesetzt wurde.

Der gesamte Apparat, einschließlich der Diffusionspumpen, war auf einem Brett montiert und wurde durch drei Stellschrauben so ausgerichtet, daß der Glasfaden frei im Neusilberrohr hing.

Der dem Kalorimeter zugeführte Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen, die Spannungen bis zu 70 Volt abzunehmen gestattete. Die Spannung wurde mit einem Westonvoltmeter gemessen, die Stromstärke mit einem Weston-Milliamperemeter, die beide öfters mit Normalinstrumenten verglichen wurden. Die Zeit des Stromschlusses, die ungefähr 40—60 sec betrug, wurde an einer mit dem Schalter des Heizkreises zwangsläufig verbundenen zwanzigstel Sekunden zeigenden Stoppuhr gemessen. Die Korrektur für den Spannungsverlust im Amperemeter und in den Zuleitungsdrähten betrug 0,86 Proz.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers das die elektromotorische Kraft des Thermoelements anzeigte, wurde nach

jeder Veränderung der Manteltemperatur bestimmt, da infolge der Widerstandsänderung der Zuleitungsdrähte mit der Temperatur dieselbe elektromotorische Kraft verschiedene Ausschläge bedingt. Umgekehrt konnte man daraus und aus dem bekannten Widerstand des Galvanometerkreises die Widerstandsänderung der Zuleitungsdrähte berechnen. Da die Drähte für die Spannungsabnahme am Widerstandsthermometer von derselben Stärke und an demselben Glasfaden verlegt waren, wie die des Thermoelements, war es so auch möglich, die Korrektion für die Widerstandsbestimmung anzubringen, die übrigens nur bis zu 2 Promille ausmachte.

Als Substanz für das Bleithermometer wurde Blei „Kahlbaum" benutzt. Der Draht, der durch Spritzen aus einer feinen Düse hergestellt wurde, hatte einen Durchmesser von 0,16 mm. Sein Widerstand bei 0° C. (W_0) war ungefähr 50 Ohm. Da er, wie schon früher beobachtet[1]), nicht konstant blieb, so wurde er vor und nach jedem Versuch bestimmt. Er stellte sich während eines halben Jahres als linear abhängig von der Zeit heraus und zwar wuchs er pro Monat um ca. 3 Promille, gleichgültig, ob das Thermometer in dieser Zeit oft auf tiefe Temperaturen gebracht wurde oder nicht. Sein, der Nernstschen α-Regel[2]) entsprechender α-Wert wurde gegen eine von Eucken und Schwers[3]) aufgestellte Tabelle durch direktes Eintauchen in siedenden Wasserstoff und in flüssige Luft bestimmt. Die Temperatur des Wasserstoffes wurde Messungen von Kam. Onnes[4]) entnommen, die Temperatur der flüssigen Luft mit einem Stickstoff-Dampfdruckthermometer[5]) gemessen. Der α-Wert war ganz bedeutend geringer, als der der Bleithermometer, die Eucken und Günther benutzt hatten. Er betrug bei 20° abs. 0,0017, bei 75° abs. 0,0019, in Übereinstimmung mit der Erfahrung von Schimank[6]), daß die α-Regel

---

1) H. Schimank, Ann. d. Phys. 45. S. 706. 1914; F. Henning, Ann. d Phys. 40. S. 663. 1913; F. Germann, Phys. Zeitschr. 4. S. 857. 1913; P. Günther, a. a. O.

2) W. Nernst, Sitz.-Ber. d. Pr. Akad. 9. März 1911.

3) A. Eucken u. F. Schwers, Verh. d. Phys. Ges. 15. S. 581.

4) H. Kam. Onnes u. W. H. Keesom, Leiden Comm. 137d. 1913.

5) H. v. Siemens, Ann. d. Phys. 42. S. 871. 1913.

6) H. Schimank, a. a. O.

um so genauer gilt, je kleiner α ist. Die kleine Differenz liegt innerhalb der Meßfehler und kommt nicht in Betracht, da sie nur wenige hundertstel Grad ausmacht.

Nachdem dieses Thermometer gerissen war, wurde es durch ein neues ersetzt, das aus einer anderen Lieferung Blei „Kahlbaum" hergestellt war. Sein Drahtdurchmesser war 0,08 mm, sein W_0-Wert 72 Ohm. Entsprechend einer Anweisung der Wärmetabellen der P. T. R.[1]) war er vorher auf 200° C. angelassen worden. Dadurch wurde die Zeitabhängigkeit des W_0-Wertes auf ca. 1 Promille pro Monat herabgesetzt. Der α-Wert war noch kleiner, er betrug bei 20° und 75° abs. 0,0001.

Um das Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen Drähte aus dem gleichen Vorrat, wie die von Nernst verwendeten, stammten, zu eichen, wurde eine Messung der spezifischen Wärmen von Blei gemacht, wofür zwei sehr gut übereinstimmende Meßreihen von Eucken und Kam. Onnes[2]) vorliegen. Aus dem Ergebnis wurde umgekehrt die elektromotorische Kraft des Thermoelementes in ihrer Temperaturabhängigkeit berechnet. Außerdem wurde sie mit dem Kompensationsapparat zwischen Eis und verschiedenen Fixpunkten bestimmt. Da die nach beiden Methoden erhaltenen Werte sehr gut übereinstimmten, können sie somit als genügend sicher angesehen werden. In folgender Tabelle ist der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft (E) in Mikrovolt pro Grad bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Diese Werte sind von Zimmertemperatur bis zu der der flüssigen Luft um ca. 11 Proz. höher als die von Nernst[3]) gefundenen, mit fallender Temperatur wird die prozentuale Abweichung immer geringer, um bei 16° abs. gleich 0 zu werden.[4])

---

1) L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der P. T. R. Braunschweig 1919.

2) A. Eucken, a. a. O.; H. Kam. Onnes u. W. H. Keesom, Leiden Comm. 143.

3) W. Nernst u. F. Schwers, Ber. d. Pr. Akad. 12. Februar 1914. S. 361.

4) G. Wietzel (Ann. d. Phys. 43. S. 605. 1914) hatte bei einer anderen Konstantansorte durchweg 9,8 Proz. höhere Werte gefunden, als W. Nernst.

T	$\frac{dE}{dT}$	T	$\frac{dE}{dT}$	T	$\frac{dE}{dT}$
15,5	4,08	60,5	14,20	150,5	25,79
20,5	5,38	70,5	15,72	170,5	27,94
25,5	6,80	80,5	17,16	190,5	30,33
30,5	8,21	90,5	18,47	210,5	32,69
35,5	9,47	100,5	19,63	230,5	34,68
40,5	10,58	110,5	20,85	250,5	36,67
45,5	11,66	120,5	22,07	270,5	38,64
50,5	12,54	130,5	23,37	290,5	40,45

Jedenfalls zeigen also auch gleiche Konstantansorten starke Inhomogenitäten bezüglich der Thermokraft. Durch oft wiederholte Eichungen wurde eine geringe zeitliche Veränderung der Thermokraft festgestellt, und zwar änderte sich dE/dT so, daß die Werte sich den Nernstschen näherten (bei Zimmertemperatur betrug die Veränderung 1,5 Proz. in anderthalb Jahren).

Der Gang der Messung blieb unverändert. Erwähnt möge nur werden, daß auch zwischen 100° und 300° abs. bei vielen Temperaturen gearbeitet wurde. Um die Temperaturgänge regelmäßig zu halten, wurden möglichst Bäder konstanter Temperatur benutzt. Als solche dienten:

Bei Innentemperaturen von	Bäder von
14—50°	flüssigem Wasserstoff (14—20°)
50—120°	flüssiger Luft (60—80°)
120—170°	schmelzendem Äthyläther (150°)
170—200°	Kohlensäureäther-Gem. (195°)
270—275°	schmelzendem Eis

Für Innentemperaturen von 200—270° wurden Bäder von Äther der jeweiligen Innentemperatur genommen, von 275—300° solche von Wasser. Der flüssige Wasserstoff wurde durch den von Nernst[2]) beschriebenen Verflüssiger gewonnen. Für einen Versuch wurden ca. 0,5—0,6 Liter benötigt.

Die Folge der angebrachten Veränderungen war, daß die Temperaturgänge etwa zehnmal kleiner wurden als früher und

1) A. Eucken, a. a. O.; H. Kam. Onnes u. W. H. Keesom, Leiden Comm. 143.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektr. Chem. 17. S. 735. 1911.

daß die Streuung der Einzelresultate um die ausgeglichene Kurve bedeutend abnahm.

Die Genauigkeit dieser Messungen überhaupt ist im wesentlichen abhängig von der Bestimmung der Temperaturerhöhung. Diese wiederum ist bedingt durch die Größe der Gänge, die Dauer des Temperaturausgleiches innerhalb des Kalorimeters, der natürlich von der verwendeten Substanz abhängt und durch die Größe der Ausschläge des Galvanometers. Bei ganz tiefen Temperaturen stellt sich wegen der guten Wärmeleitfähigkeit der Temperaturausgleich sehr schnell ein. Die durch Strahlung und, infolge des guten Vakuums, auch die durch Leitung übertragene Wärmemenge ist sehr gering, bewirkt aber wegen der kleinen Wärmekapazitäten des Kalorimeters und des Mantels relativ große Gänge. Auch ist bei diesen Temperaturen die elektromotorische Kraft des Thermoelementes nur klein. Bei 20° abs. z. B. entspricht einer Temperaturdifferenz von 1° ein Skalenausschlag des Galvanometers von 15 mm (Skalenabstand 2,5 m). Bei Temperaturen von ca. 40—120° abs. ist das Vakuum auch noch vorzüglich, der Wärmeausgleich gut, die Wärmekapazitäten sind größer und ebenfalls die Ausschläge des Galvanometers. Dieses Gebiet ist das günstigste. Von da bis zu Zimmertemperatur läßt die Güte des Vakuums nach, der Wärmeausgleich dauert länger, wogegen die Wärmekapazitäten und die Ausschläge des Galvanometers sehr groß sind. Schätzungsweise mag die Fehlergrenze der Einzelmessungen im unteren und im oberen Gebiet mit 1—1½ Proz., im mittleren mit ½—1 Proz. angegeben werden. Die der ausgeglichenen Kurve ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der Bleimessungen von Eucken und Kam. Onnes gegeben, also ungefähr ½ Proz.

Ergebnisse der Messungen.

In den Tabellen bedeutet T die absolute Temperatur, WC die Wärmekapazität des gefüllten Kalorimeters, WC_s die der Substanz, C_p die durch die Zahl der Atome im Molekül dividierte Molwärme und c die spezifische Wärme.

Die verwendeten Substanzen wurden, soweit sie es vertrugen, durch Erhitzen getrocknet, die übrigen im Vakuumexsikkator.

Die ersten beiden Substanzen (Lindemannglas und Christobalit) wurden noch mit der alten Apparatur von Günther gemessen.

Lindemannglas[1])

$(10Li_2BO_7 + 2BeO + 3B_2O_3)$.

Von Herrn Günther hergestellt. Grob gepulvert.

17,14 g = 1,303 g-Atom.

T	WC	WC_v	c	C_p
24,3	0,214	0,144	0,0084	0,110
31,0	0,338	0,211	0,0123	0,162
36,0	0,437	0,264	0,0154	0,208
45,2	0,670	0,409	0,0239	0,314
48,3	0,732	0,440	0,0257	0,338
52,3	0,830	0,497	0,0290	0,381
85,6	1,702	1,087	0,0634	0,834
88,3	1,747	1,120	0,0653	0,859
97,6	1,924	1,264	0,0737	0,970
99,5	1,987	1,321	0,0771	1,013
112,3	2,208	1,515	0,0884	1,162
114,8	2,260	1,562	0,0911	1,198

Christobalit (SiO_2).

Von Herrn Wietzel hergestelltes, feingepulvertes Präparat. Weniger als 0,5 Proz. Verunreinigungen.

12,08 g = 0,6012 g-Atom.

T	WC	WC_v	C_p
28,6	0,230	0,125	0,208
32,5	0,304	0,163	0,271
35,3	0,358	0,192	0,319
42,7	0,456	0,220	0,366
45,7	0,525	0,259	0,431
48,5	0,585	0,291	0,484
53,5	0,688	0,338	0,562
57,1	0,760	0,378	0,629
62,1	0,893	0,460	0,765
77,4	1,156	0,586	0,975
80,9	1,203	0,615	1,023
98,7	1,416	0 753	1,252
102,5	1,469	0,796	1,324
116,6	1,639	0,938	1,560

1) Ch. L. u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Röntgenkunde. 13. S. 141. 1911.

Leeres Kalorimeter.

T	WC	T	WC	T	WC
15	0,012	70	0,340	180	0,669
20	0,027	80	0,395	200	0,698
25	0,053	90	0,441	220	0,721
30	0,081	100	0,480	240	0,740
40	0,145	120	0,542	260	0,758
50	0,212	140	0,594	280	0,774
60	0,277	160	0,636	300	0,785

Quarzglas (SiO_2).

Von Heraeus bezogen, grob gepulvert. Weniger als 0,5 Proz. Verunreinigungen.

42,32 g = 2,105 g-Atom.

T	WC	WC_2	C_p
18,9	0,249	0,225	0,107
22,5	0,360	0,318	0,151
24,7	0,445	0,393	0,187
27,1	0,517	0,451	0,214
29,3	0,593	0,516	0,245
31,9	0,698	0,606	0,288
35,7	0,820	0,704	0,334
40,4	0,996	0,849	0,403
43,8	1,112	0,943	0,448
62,4	1,810	1,516	0,720
71,2	2,172	1,824	0,866
73,8	2,233	1,871	0,889
93,0	2,946	2,494	1,185
143,0	4,554	3,953	1,878
145,0	4,573	3,968	1,885
183,6	5,716	5,041	2,395
287,6	8,049	7,271	3,454

Quecksilber.

Im Vakuum destilliert. Es wurde in einem Silberbecher (3,78 g) eingeschlossen und von diesem durch ein feines Gummihäutchen (0,21 g) getrennt.

228,38 g = 1,139 g-Atom.

T	WC	WC_2	C_p
18,7	2,600	2,564	2,252
20,3	2,921	2,876	2,526
22,6	3,270	3,206	2,816

T	WC	WC_v	C_p
27,5	4,044	3,938	3,459
30,3	4,390	4,261	3,743
34,2	4,813	4,647	4,082
37,7	5,146	4,949	4,347
45,0	5,709	5,439	4,777
52,9	6,170	5,825	5,116
67,9	6,846	6,372	5,597
87,5	7,210	6,603	5,800
109,4	7,523	6,813	5,984
138,0	7,827	7,019	6,165
191,7	8,336	7,402	6,502
231,8	8,806	7,813	6,863

Ammoniumchlorid (NH_4Cl).

Kahlbaumsches Präparat „zur Analyse". Durch Sublimation gereinigt, dann fein gepulvert.

17,71 g = 1,986 g-Atom.

T	WC	WC_v	C_p
20,1	0,141	0,113	0,0569
23,7	0,230	0,183	0,0921
25,1	0,271	0,218	0,110
26,3	0,308	0,248	0,125
29,0	0,411	0,335	0,169
30,4	0,471	0,389	0,196
32,6	0,571	0,474	0,239
37,9	0,817	0,687	0,346
41,6	0,999	0,844	0,425
46,5	1,247	1,059	0,533
52,4	1,545	1,317	0,663
57,2	1,793	1,534	0,772
68,9	2,313	1,980	0,997
72,9	2,497	2,140	1,077
73,5	2,561	2,201	1,108
77,5	2,724	2,342	1,179
81,8	2,893	2,490	1,254
·102,5 [1])	3,528	3,040	1,531
·105,3	3,616	3,118	1,570
120,7	3,988	3,445	1,734
167,2	5,156	4,506	2,269
·167,2	5,189	4,540	2,286
·168,9	5,194	4,543	2,287
169,7	5,230	4,577	2,304
194,7	5,944	5,252	2,644
·205,5	6,295	5,591	2,815
·221,8	7,056	6,343	3,194

1) Erklärung der Zeichen (· und ··) S. 256.

T	WC	WC_k	C_p
·223,5	7,165	6,453	3,249
·228,2	7,513	6,795	3,421
·230,2	7,763	7,044	3,547
·231,8	7,820	7,094	3,572
·233,2	8,178	7,451	3,751
·238,2	9,358	8,625	4,344
·239,6	10,144	9,416	4,741
··239,8	10,52	9,78	4,92
·240,6	11,44	10,74	5,41
··240,8	11,94	11,20	5,64
··241,9	18,80	18,06	9,09
··242,2	34,60	33,86	17,05
··242,6	42,63	41,89	21,09
··243,1	16,56	15,82	7,97
··244,5	7,345	6,600	3,323
··246,7	7,108	6,361	3,203
··248,3	7,002	6,254	3,149
··250,1	6,972	6,222	3,125
··252,1	6,981	6,230	3,137
·259,0	6,979	6,222	3,125
·260,4	6,960	6,202	3,123
·261,9	6,970	6,210	3,127
278,0	7,268	6,496	3,271
290,3	7,568	6,789	3,418
290,8	7,515	6,735	3,391

Kupferjodür (CuJ).

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde, um es von dem hartnäckig festgehaltenen Wasser zu befreien, im Vakuum geschmolzen. Fein gepulvert.

58,64 g = 0,5632 g-Atom.

T	WC	WC_k	C_p
16,1	0,401	0,388	0,680
19,5	0,591	0,561	0,996
24,2	0,830	0,779	1,385
28,2	1,034	0,961	1,706
32,4	1,269	1,165	2,069
36,8	1,481	1,348	2,393
39,9	1,625	1,471	2,612
44,3	1,804	1,621	2,878
48,6	2,015	1,804	3,203
53,1	2,179	1,938	3,441
61,5	2,475	2,179	3,869
63,9	2,561	2,249	3,993
66,2	2,634	2,308	4,098
68,5	2,686	2,347	4,167
72,5	2,794	2,430	4,315

T	WC	WC_v	C_p
80,6	2,992	2,584	4,588
84,3	3,057	2,630	4,670
97,7	3,281	2,801	4,973
101,2	3,323	2,828	5,021
120,0	3,536	2,984	5,298
122,7	3,573	3,014	5,352
145,3	3,775	3,159	5,609
148,0	3,779	3,157	5,606
164,9	3,889	3,234	5,742
179,2	3,948	3,270	5,806
199,6	4,076	3,368	5,980
215,8	4,123	3,397	6,032
228,8	4,162	3,422	6,076
245,0	4,241	3,486	6,190
259,5	4,295	3,518	6,247
277,7	4,364	3,582	6,360
285,9	4,386	3,599	6,390

Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$).

Ohne Kristallwasser kristallisierter Traubenzucker „Kahlbaum", Schmelzp. 146° C. Grob gepulvert.

23,99 g = 3,197 g-Atom.

T	WC	WC_v	C_p
19,9	0,299	0,271	0,0848
23,4	0,418	0,369	0,115
26,9	0,544	0,479	0,150
31,4	0,731	0,640	0,200
36,0	0,904	0,788	0,245
39,2	1,033	0,890	0,278
44,2	1,220	1,045	0,327
48,8	1,392	1,187	0,371
51,8	1,509	1,284	0,402
56,0	1,669	1,415	0,443
60,9	1,855	1,569	0,491
66,5	2,034	1,713	0,536
69,8	2,118	1,777	0,556
79,2	2,417	2,017	0,631
84,6	2,581	2,160	0,676
90,6	2,742	2,295	0,718
100,6	3,012	2,527	0,790
102,1	3,015	2,526	0,790
105,4	3,128	2,626	0,821
114,1	3,319	2,791	0,873
130,9	3,757	3,188	0,996
158,7	4,321	3,694	1,155
158,0	4,439	3,804	1,190
296,2	8,010	7,225	2,260

16,91 g = 2,253 g-Atom.

T	WC	WC_v	C_p
200,1	4,044	3,338	1,482
202,5	4,125	3,418	1,517
231,5	4,653	3,913	1,737
251,9	4,991	4,233	1,879
269,9	5,370	4,596	2,040
287,2	5,646	4,860	2,157

Ketonharz (amorph) $(C_5H_8O)_x$.[1])

Von den Elberfelder Farbwerken freundlichst zur Verfügung gestellt. Die durchsichtige, harte, zelluloidähnliche Substanz wurde in Würfel von ca. 3 mm Seitenlänge zersägt.

17,71 g = 2,950 g-Atom.

T	WC	WC_v	C_p
72,6	2,229	1,920	0,651
76,9	2,433	2,054	0,696
81,5	2,570	2,168	0,735
93,1	2,872	2,420	0,820
97,5	2,971	2,500	0,848
129,0	3,820	3,255	1,103
132,2	3,820	3,246	1,100
155,3	4,305	3,678	1,247
158,2	4,390	3,758	1,274
203,4	5,336	4,634	1,571
205,4	5,287	4,582	1,553
216,9	5,610	4,898	1,659
218,8	5,675	4,955	1,680
269,9	6,792	6,027	2,043
296,9	7,468	6,686	2,267
298,4	7,624	6,841	2,319

Da der Temperaturausgleich im Kalorimeter sehr lange dauerte ca. 10 Min.), so wurde die Substanz in Würfel von 1—2 mm Seitenlänge zerlegt.

15,69 g = 2,613 g-Atom.

T	WC	WC_v	C_p
17,5[2])	0,299	0,279	0,107
23,7[2])	0,480	0,432	0,165
67,3	1,863	1,539	0,589
73,4	2,045	1,683	0,644
78,3	2,176	1,790	0,685

1) Patentschrift Nr. 309224. Klasse 39[b]. Gruppe 6. Ausgegeben 17. April 1920.

2) Unsicherer Wert, Wackelkontakt.

Glyzerin (1,3 Proz. H_2O) $C_3H_5(OH)_3$ amorph.

Das reinste erhältliche Glyzerin (von Schuchardt & Co., Görlitz) hatte noch 1,3 Proz. Wassergehalt, wie durch Dichtebestimmung festgestellt wurde. Es wurde in einem Becher aus Silberblech von 0,05 mm Wandstärke eingeschlossen. Um die Wärmeleitung im Innern des Bechers zu erhöhen, wurde in ihn ein Stern der in der Fig. 1a ersichtlichen Form aus demselben Material gesteckt. Gesamtgewicht der Silberteile 4,757 g und 0,065 g Lot.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß das Glyzerin nicht auskristallisierte. Dies wurde auch dadurch sichergestellt, daß beim Erwärmen am Schmelzpunkte (17° C.) keine Schmelzwärme auftrat.

17,90 g

T	WC	WC_2	WC von 1 g Atom Glyzerin (= 6,577 g) + 0,067 g Wasser	c
18,8	0,362	0,322	0,120	0,0180
22,3	0,518	0,452	0,168	0,0253
26,5	0,701	0,601	0,224	0,0336
29,3	0,835	0,706	0,263	0,0394
32,2	0,988	0,831	0,309	0,0464
42,6	1,458	1,191	0,443	0,0665
45,8	1,600	1,305	0,486	0,0729
53,2	1,889	1,528	0,569	0,0854
55,5	1,974	1,577	0,587	0,0881
		18,60 g		
63,5	2,302	1,850	0,663	0,0995
69,2	2,459	1,960	0,702	0,1054
74,2	2,637	2,100	0,752	0,1129
82,7	2,910	2,317	0,830	0,1246
86,4	3,006	2,395	0,858	0,1288
94,5	3,235	2,579	0,924	0,1387
97,8	3,312	2,632	0,943	0,1415
139,6	4,304	3,480	1,247	0,1871
142,1	4,387	3,504	1,255	0,1884
192,8	9,424	8,487	3,041	0,4563
274,3	11,262	10,237	3,668	0,5504
277,4	11,365	10,338	3,704	0,5558
281,8	11,445	10,415	3,731	0,5600
285,1	11,631	10,600	3,798	0,5699
289,7	11,795	10,760	3,855	0,5785
		17,24 g		
174,0	4,753	3,841	1,485	0,2228
177,4	4,951	4,038	1,559	0,2339
182,8	6,143	5,214	2,016	0,3024
187,2	8,558	7,621	2,946	0,4420
191,0	8,818	7,876	3,045	0,4568
194,8	8,861	7,913	3,059	0,4590
197,2	8,882	7,930	3,066	0,4600
201,0	8,928	7,970	3,081	0,4623
223,9	9,272	8,285	3,203	0,4806
230,4	9,365	8,371	3,236	0,4856
248,0	9,784	8,771	3,391	0,5088
294,4	11,079	10,029	3,877	0,5817

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die Atomwärmen des *Quecksilbers* stimmen mit den von Pollitzer[1]) gemessenen gut überein, bis auf die Werte zwischen 60° und 100° abs., die ca. 1 Proz. höher liegen. Sie lassen sich durch folgende Funktion darstellen:

$$C_p = F\,(\text{Debye})\left(\frac{96}{T}\right) + 21 \cdot 10^{-5}\, T^{3/2}.$$

T	C_p beob.	C_p ber.	Differenz
18,7	2,25	2,12	+ 0,13
20,8	2,53	2,43	+ 0,10
22,6	2,82	2,82	0,00
27,5	3,46	3,48	− 0,02
30,3	3,74	3,83	− 0,07
34,2	4,08	4,18	− 0,10
37,7	4,35	4,45	− 0,10
45,0	4,78	4,85	− 0,07
52,9	5,12	5,15	− 0,03
67,9	5,60	5,52	+ 0,08
87,5	5,80	5,78	+ 0,02
109,4	5,98	5,98	0,00
138,0	6,17	6,14	+ 0,03
191,7	6,50	6,43	+ 0,07
231,8	6,86	6,64	+ 0,22

Der letzte Wert zeigt das immer beobachtete Ansteigen der spezifischen Wärmen kurz vor dem Schmelzpunkt. Aber auch sonst läßt die Tabelle kleine systematische Abweichungen erkennen. Während diese sich im oberen Gebiet zwanglos durch die nur angenäherte $C_p - C_v$-Korrektion erklären lassen, fällt wegen der Kleinheit dieser Korrektion diese Erklärungsmöglichkeit bei tiefen Temperaturen weg.

Kam. Onnes[2]) hat die spezifischen Wärmen des Quecksilbers bei ca. 3° und 5° abs. gemessen. Seine Werte sind ca. 4 mal so groß, als einem $\beta\nu = 96$ entsprechen würde, sie weichen also in demselben Sinne von der Debyefunktion $\beta\nu = 96$ ab, wie die obigen Werte. Möglicherweise besteht das Quecksilbermolekül aus mehreren Atomen[3]) (für den flüssigen Zustand wird dies aus verschiedenen Gründen an-

1) F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektroch. 19. S. 514. 1913.

2) H. Kam. Onnes u. Holst, Leiden Comm. 142c.

3) Über die Bedeutung der Molekulargröße im kristallisierten Zustande siehe z. B. W. Nernst, „Theor. Chemie", 8. bis 10. Aufl. S. 319.

genommen), so daß man die Atomwärme durch eine Summe von Funktionen darstellen muß, unter denen eine mit sehr kleinem ν die großen Werte bei tiefen Temperaturen erklären würde. Zur Aufklärung wird die Kristallstruktur des festen Quecksilbers durch Röntgenstrahlen bestimmt werden.

Die für das *Kupferjodür* gefundenen Werte liegen ca. 1,5 Proz. höher als die von Ewald[1]) mit dem Kupferkalorimeter erhaltenen, was möglicherweise durch eine Verschiedenheit des Präparats bedingt ist. Die Molwärme (MW) des Kupferjodürs läßt sich sehr gut durch die Summe einer Debyefunktion, einer Einsteinschen und eines Gliedes für die Differenz $C_p - C_v$ darstellen:

$$MW = F\,(\text{Debye})\left(\frac{105}{T}\right) + F\,(\text{Einstein})\left(\frac{210}{T}\right) + 28\cdot 10^{-3}\,T^{3/2}.$$

T	MW beob.	MW ber.	Differenz
16,1	1,36	1,34	+ 0,02
19,5	1,99	1,98	+ 0,01
24,2	2,77	2,81	− 0,04
28,2	3,41	3,45	− 0,04
32,4	4,14	4,12	+ 0,02
36,8	4,79	4,78	+ 0,01
39,9	5,22	5,23	− 0,01
44,3	6,41	6,37	+ 0,04
53,1	6,88	6,87	+ 0,01
61,5	7,74	7,71	+ 0,03
63,9	7,99	7,93	+ 0,06
66,2	8,20	8,12	+ 0,08
68,5	8,33	8,30	+ 0,03
72,5	8,63	8,62	+ 0,01
80,6	9,18	9,12	+ 0,06
84,3	9,34	9,31	+ 0,03
97,7	9,95	9,96	− 0,01
101,2	10,04	10,10	− 0,06
120,0	10,60	10,68	− 0,08
122,7	10,70	10,75	− 0,05
145,3	11,22	11,23	− 0,01
148,0	11,21	11,28	− 0,07
164,9	11,48	11,53	− 0,05
179,2	11,61	11,72	− 0,11
199,6	11,96	11,95	+ 0,01
215,8	12 06	12,15	− 0,09
228,8	12,15	12,22	− 0,07
245,0	12,38	12,38	0,00
259,5	12,49	12,51	− 0,02
277,7	12,72	12,67	+ 0 05
285,9	12,78	12,75	+ 0,03

1) R. Ewald, Ann. d. Phys. 44. S. 1213, 1914.

Über die Verwendung dieser Werte bei der Bestimmung der chemischen Konstanten des einatomigen Jods siehe Fischvoigt.[1])

Da die Bildungswärme des Kupferjodürs sowie die spezifische Wärme des Kupfers und des Jods bekannt ist, ist man jetzt in der Lage die freie Energie (A) dieser Reaktion zu berechnen. Unter Benutzung der Miethingschen Tabellen[2]) folgt in der dort üblichen Ausdrucksweise für $T = 290°$:

$$A_{290} = U_0 - A(\mathrm{Cu}) - A(\mathrm{J}) + A(\mathrm{CuJ})$$
$$= U_0 - 1084 - 2530 + 3796 = U_0 + 182$$
$$U_{290} = U_0 - U(\mathrm{Cu}) - U(\mathrm{J}) + U(\mathrm{CuJ})$$
$$= U_0 + 1133 + 1548 - 2812 = U_0 - 131$$

$$A_{290} - U_{290} = 313 \text{ cal.} \sim 310 \text{ cal.}$$

Aus $U_{290} = 16260$ cal. (Thomsen) ergibt sich daher $A_{290} = 16570$ cal., während Bodländer und Storbeck[3]) aus Messungen elektromotorischer Kräfte $A_{290} = 16600$ cal. fanden. Diese gute Übereinstimmung ist bei der Unsicherheit der Einzelwerte sicherlich nur zufällig.

Einen sehr eigenartigen Verlauf zeigen die spezifischen Wärmen des *Ammoniumchlorids*. Schon Ewald[4]) hatte mit dem Kupferkalorimeter gefunden, daß die Ammoniumsalze zwischen $-80°$ und $0°$ C. eine höhere spezifische Wärme haben, als zwischen $0°$ und $50°$ C. Da er mit dem Dilatometer keinen Umwandlungspunkt feststellen konnte, so nahm er eine intramolekulare Umwandlung an.

In Fig. 3 ist der Temperaturverlauf der Molwärmen des Ammoniumchlorids dargestellt. Bis zu $32°$ abs. gilt das T^3-Gesetz sehr scharf:

---

1) H. Fischvoigt, Dissertation. Berlin 1921.

2) H. Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper. Halle 1920.

3) G. Bodländer u. O. Storbeck, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31. S. 1. 458. 1902.

4) A. a. O. S. 22.

T	C_p beob.	$6{,}94 \cdot 10^{-6} T^3$	Differenz
20,1	0,0569	0,0564	+ 0,0005
23,7	0,092	0,092	0,000
25,1	0,110	0,110	0,000
26,3	0,125	0,126	− 0,001
29,0	0,169	0,169	0,000
30,4	0,196	0,195	+ 0,001
32,6	0,239	0,240	− 0,001
37,9	0,346	0,378	− 0,032
41,6	0,425	0,500	− 0,075

Bis zu 80° abs. herauf zeigen die Molwärmen des Ammoniumchlorids einen ganz ähnlichen Verlauf wie die des Natrium-, Kalium- und Silberchlorids, und zwar nähern sie sich am meisten denen von Natriumchlorid, das auch bezüglich des Molekulargewichts am nächsten steht ($NH_4 = 18$, $Na = 23$). In diesem Gebiet sind also die Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals vollkommen abgestorben, das ganze Radikal schwingt wie ein Atom. Das nun folgende, durch das Einsetzen der Schwingungen im Radikal hervorgerufene Ansteigen der Molwärmen wird jedoch bald durch einen übernormalen Anstieg überlagert. Dieser beginnt bei ca. 140° abs. erst schwach, wird dann immer stärker, so daß die Molwärme

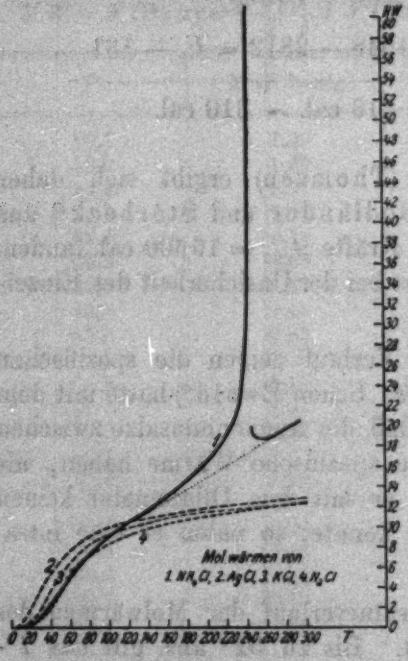


Fig. 3.

bei	230°	gleich	21,
„	240°	„	30,
„	240,8°	„	38,
„	241,9°	„	55,
„	242,2°	„	102,
„	242,6°	„	127

ist. Dann fällt sie bei 244,5° auf 20, nimmt noch bis 260° auf ca. 19 ab, um dann in normalen Anstieg überzugehen.

Wir haben es hier also mit einer Umwandlung zu tun, die sich auf ein großes Temperaturintervall verteilt. Von einer eigentlichen Umwandlungstemperatnr kann man nicht reden, höchstens könnte man als solche die Temperatur bezeichnen, bei der die Umwandlung beendigt ist (243°). In diesem Punkt tritt jedoch keine Umwandlungswärme mehr auf. Interessant ist das außerordentlich plötzliche Abfallen der Molwärme auf den Normalwert. Der Wert 48 bei 243,1° ist nur dadurch bedingt, daß ein Teil des gemessenen Temperaturintervalls (1,06°) im Gebiet hoher, ein Teil im Gebiet normaler Molwärmen lag.

Um sicher zu gehen, daß die beobachteten Werte nicht durch Verzögerungserscheinungen vorgetäuscht waren, wurden noch zwei Meßreihen gemacht. Bei der ersten (in der Tabelle S. 256 mit · bezeichnet) wurden die spezifischen Wärmen zuerst bei Zimmertemperatur gemessen, dann der Apparat etwas abgekühlt, wieder die spezifischen Wärmen gemessen, usw. Bei der zweiten (··) wurde auf 240° abgekühlt und dann das Intervall bis 252° lückenlos untersucht. Die Resultate aller drei Meßreihen liegen auf derselben Kurve, die Umwandlung muß also sehr schnell geschehen, wie dies auch schon Eucken[1]) bei festem Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd gefunden hatte.

Bezeichnet man das zwischen der durchgezogenen und der punktierten Linie (Fig. 3) gelegene Gebiet als Umwandlungswärme, so kann man diese jetzt gut berechnen, besonders, wenn man die Ergebnisse von Ewald[2]) mit hinzunimmt. Dieser fand von $-189{,}0°$ bis $-79{,}9°$ $MW = 11{,}67$, von $-77{,}0°$ bis $0°$ $MW = 21{,}42$. Der erste Wert stimmt mit unseren Messungen sehr genau überein. Berechnet man aus dem zweiten die Umwandlungswärme, so erhält man dafür 356 cal. pro Mol. Davon liegen

zwischen	cal.	Proz.
240° u. 241°	15	4
241° u. 242°	27	8
242° u. 243°	140	40
243° u. 244°	3	1

1) A. Eucken, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 18. S. 4. 1916.
2) R. Ewald, a. a. O. S. 22.

Man sieht, daß der größte Teil der Umwandlungswärme in einem sehr engen Temperaturintervall liegt.

Ähnliche Erscheinungen wie die hier beobachteten fand Wietzel[1]) bei den Umwandlungen der kristallinen Quarzmodifikationen ineinander. Doch konnte dort nicht festgestellt werden, ob bei der sogenannten Umwandlungstemperatur noch eine Wärmetönung auftritt, da nicht die wahren spezifischen Wärmen gemessen wurden. Da dies überhaupt bisher nur wenig geschehen ist, besteht wohl die Möglichkeit, daß viele der bekannten Umwandlungen in derselben Art wie beim Ammoniumchlorid vor sich gehen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß sich bei vielen Umwandlungen andere physikalische Größen, wie z. B. das Brechungsvermögen, in derselben Art ändern, wie es hier bei der spezifischen Wärme des Ammoniumchlorids gefunden wurde. (Siehe Wietzel[1]) und besonders Rinne.[2])

Es fragt sich, welcher Art diese Umwandlung ist. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Umwandlung innerhalb des Ammoniumradikals stattfindet, besonders da alle Ammoniumsalze in demselben Temperaturgebiet Anomalitäten aufweisen, und da ungewöhnliche Dichteänderungen nicht auftreten. Dagegen spricht jedoch, daß Reinkober[3]) fand, daß die bei Zimmertemperatur beobachteten Eigenschwingungen im kurzwelligen Ultrarot ($\lambda = 3{,}20, 5{,}85, 7{,}07\,\mu$), die er den Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals zuschreibt, auch bei der Temperatur der flüssigen Luft nur unwesentlich verschoben auftreten. Die Temperaturabhängigkeit der Bande im langwelligen Ultrarot ($\lambda = 51{,}5\,\mu$) ist nicht untersucht worden. Zur Aufklärung dieser Frage wird in nächster Zeit im hiesigen Institut die Kristallstruktur des Ammoniumchlorids bei den betreffenden Temperaturen durch Röntgenstrahlen bestimmt werden.

Nernst[4]) hat gezeigt, daß zur Darstellung der Atom-

1) R. Wietzel, Diss. Berlin. Zeitschr. f. anorg Chem. 116. S. 71. 1921.
2) F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder feinbaulichen Wesens der Materie. Berlin 1921. S. 86 ff.
3) O. Reinkober, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 1 u. 310. 1920.
4) W. Nernst, Wolfskehl, Kongreß 1913. Leipzig 1914.

wärmen von Verbindungen eine Summe von Debye- und Einsteinfunktionen (D.-F. u. E.-F.) als Interpolationsformel gute Dienste leistet. Born und v. Karman[1]) haben dann für Kristalle theoretisch folgende Formel als erste Annäherung abgeleitet (p = Anzahl Bausteine im Elementarparallelepiped des Kristalls)

$$\text{(I)} \qquad C_v = \frac{1}{3p}\left[\sum_{i=1}^{3} \text{D.-F.}\left(\frac{a_i}{T}\right) + \sum_{i=1}^{3(p-1)} \text{E.-F.}\left(\frac{b_i}{T}\right)\right],$$

oder noch angenäherter, indem die Schwingungszahlen in den drei Richtungen gleich groß gesetzt werden:

$$\text{(II)} \qquad C_v = \frac{1}{p}\left[1\,\text{D.-F.}\left(\frac{a}{T}\right) + \sum_{i=1}^{p-1} \text{E.-F.}\left(\frac{b_i}{T}\right)\right].$$

Beim Ammoniumchlorid müßte also die Atomwärme durch $^1/_6$·D.-F. + 5 ($^1/_6$ E.-F.) darzustellen sein. Das ist aber hier nicht möglich. Man ersieht dies schon daraus, daß beim Ammoniumchlorid das T^3-Gesetz bis ungefähr $C_v = 0{,}24$ gilt, während die D.-F. nur bis ca. $C_v = 0{,}5\ T^3$ proportional ist, $^1/_6$ D.-F. also ungefähr bis 0,1. Besser gelingt es schon mit 2 D.-F. Folgender Ausdruck gibt die Atomwärmen bis 70° abs. gut, bis 160° abs. leidlich (größter Fehler 2 Proz.) wieder:

$$C_p = \frac{1}{6}\left[2\,\text{D.-F.}\left(\frac{282}{T}\right) + 1\,\text{E.-F.}\left(\frac{538}{T}\right) + \sum_{1}^{3} \text{E.-F.}\left(\frac{a}{T}\right)\right],$$

wobei a so groß zu nehmen ist, daß die Beiträge dieser Funktionen im betrachteten Gebiet verschwinden; dazu genügen z. B. die drei Eigenschwingungen im kurzwelligen Ultrarot (Tab. S. 268).

In Fig. 4 sind die Atomwärmen der *organischen Substanzen* aufgezeichnet, deren Verlauf bis zu tiefen Temperaturen bekannt ist, ferner die von Eis, Quarzglas und Lindemannglas. (Die Werte für Diamant, Graphit, Benzol, Oxalsäure und Wasser wurden den Tabellen von Miething entnommen, die sie unter Benutzung aller bestehenden Messungen im wesentlichen der von Nernst, angegeben hat, die des Harnstoffs und

---

1) M. Born u. Th. v. Karman, Phys. Zeitschr. 14. 1913; 15. und M. Born, Dynamik d. Kristallgitter. Leipzig 1915.

T	C_p beob.	C_p ber.	Differenz
20,1	0,057	0,057	0,000
23,7	0,092	0,093	− 0,001
25,1	0,110	0,111	− 0,001
26,3	0,125	0,125	0,000
29,0	0,169	0,169	0,000
30,4	0,196	0,197	− 0,001
32,6	0,239	0,237	+ 0,002
37,9	0,346	0,333	+ 0,013
41,6	0,425	0,413	+ 0,012
46,5	0,53	0,52	+ 0,01
52,4	0,66	0,66	0,00
57,2	0,77	0,77	0,00
68,9	1,00	1,00	0,00
72,9	1,08	1,08	0,00
73,5	1,11	1,10	+ 0,01
77,5	1,18	1,16	+ 0,02
81,8	1,25	1,24	+ 0,01
102,5	1,53	1,55	− 0,02
105,3	1,57	1,59	− 0,02
120,7	1,73	1,78	− 0,04
167,2	2,27	2,19	+ 0,08
167,2	2,29	2,19	+ 0,10
168,9	2,29	2,20	+ 0,09
169,7	2,30	2,20	+ 0,10

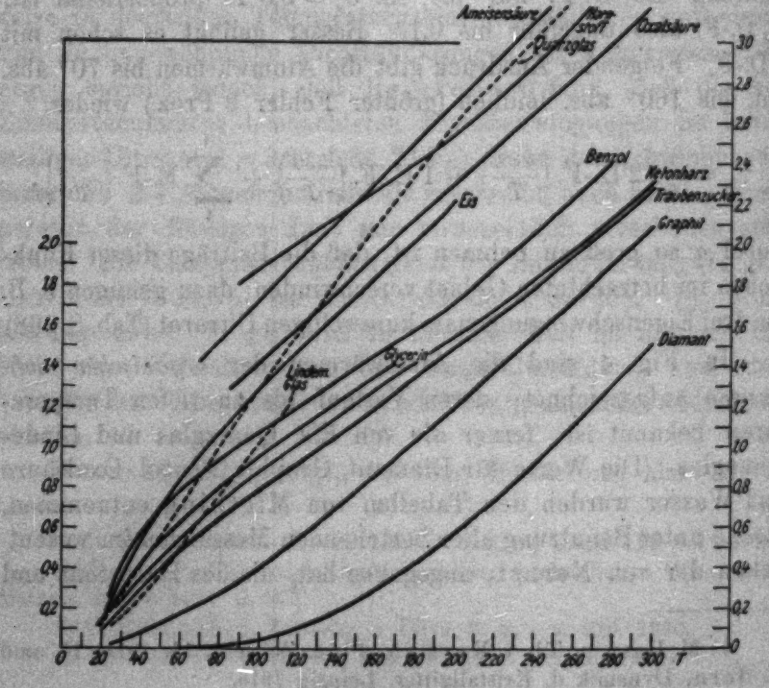


Fig. 4.

der Ameisensäure den Beobachtungen von Gibson.[1]) Die Atomwärmen sind nur bis unterhalb des Schmelzpunktes bzw. der Erweichungstemperatur angegeben, darüber siehe später.

Allen Kurven ist Folgendes gemeinsam:

1. Die Atomwärmen sind sehr klein.
2. Der Verlauf ist von ca. 70° abs. an nahezu geradlinig.
3. Der Neigungswinkel des geradlinigen Teils ist bei allen Kurven ungefähr gleich groß.

Die Kleinheit der Atomwärmen besagt, daß die ν durchschnittlich sehr groß sind, was teilweise durch das kleine Atomgewicht zu erklären ist (s. jedoch auch Anmerkung 1, S. 276).

Die Geradlinigkeit ist leicht zu erklären. Die E.-F. und D.-F. haben zwei Gebiete, in denen sie nahezu linear verlaufen. Einmal, wenn der Wert $3R$ schon fast erreicht ist und C_v sich nur noch wenig ändert, und dann ungefähr zwischen $C_v = 0{,}5$ und 3. Ist nun ν sehr groß, so erstreckt sich das letztere Gebiet über ein großes Temperaturintervall. Da die hier betrachteten Substanzen aus vielen Atomen bestehen, und die Atomwärmen bei Zimmertemperatur höchstenfalls 3,5 erreichen, so setzen sie sich also aus einer Summe von Funktionen zusammen, die durchschnittlich ein hohes ν haben müssen, sich also in dem betrachteten geradlinigen Gebiet befinden. Wenn einige Schwingungen mit kleinen ν dabei sind, und deren Existenz folgt schon aus der geringen Härte und dem tiefen Schmelzpunkt dieser Substanzen, so werden diese früh den Wert $3R$ erreichen und so die verschiedenen Absolutwerte von C_v bedingen.

Daß der Neigungswinkel der Geraden derselbe ist, ist nicht ohne weiteres zu deuten. Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der untersuchten Substanzen ist jedoch nicht anzunehmen, daß dies nur auf Zufall beruht.

Beachtenswert ist die leichte Durchbiegung, die die Kurven von Harnstoff, Benzol, Traubenzucker und Ketonharz zwischen 200° und 230° abs. zeigen. Sie ist wohl auf das Abklingen einer Schwingung mit sehr hohem ν zurückzuführen, vielleicht

---

1) G. E. Gibson, W. M. Latimer u. G. S. Parks, Journ. Amer. Soc. S. 1538. 1920.

kommt als solche die Schwingung der H-Atome gegeneinander in Betracht.

Um über den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Substanzen und ihren Atomwärmen etwas aussagen zu können, ist das vorliegende Material noch viel zu spärlich, auch sind sie dafür zu kompliziert gebaut; man wird noch systematisch eine große Anzahl möglichst einfacher Verbindungen untersuchen müssen.

Durch die Kenntnis der Atomwärmen des Traubenzuckers ist es ermöglicht, mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems die freie Energie der Traubenzuckerverbrennung zu berechnen, die für die Physiologie von großem Interesse ist:

$$\underset{\text{Fest}}{C_6H_{12}O_6} + 6\underset{\text{Gasf.}}{O_2} = 6\underset{\text{Gasf.}}{CO_2} + 6\underset{\text{Flüss.}}{H_2O} + 673700 \text{ cal.}^{1})$$

Die *A*- und *U*-Werte von Wasser sind von Miething nach Messungen von Nernst und Pollitzer tabelliert worden. Für Traubenzucker wurde in derselben Art nebenstehende Tabelle berechnet.

Es wurde mit den sogenannten „Chemischen Konstanten im normalen Zustand“[2]) gerechnet und dabei für Sauerstoff 0,80, für Kohlensäure 0,41 genommen.

Man erhält so für die freie Energie der Reaktion bei gleichen Anfangs- und Endkonzentrationen der gasförmigen Teilnehmer:

$T = 290^0$ abs.	$A = 704500$ cal.
$T = 310^0$ abs.	$A = 706700$ cal.

Bei einem Druck des Sauerstoffs von $^1/_5$ Atm., einem solchen der Kohlensäure von $^3/_{10000}$ Atm. und einer Temperatur von $T = 290^0$ abs., also Bedingungen, wie sie die Pflanze in der Natur hat, ergibt sich

$$A = 727000 \text{ cal.}$$

Man sieht, daß *A* und *U* (673700 cal.) nur wenig voneinander verschieden sind, da gegenüber dem die Wärmetönung enthaltenden Gliede die übrigen verschwinden.

---

1) F. Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45. S. 305.
2) A. Langen, Zeitschr. f. Elektrochem. 25. S. 25. 1919.

1/24 $C_6H_{12}O_6$.

T	C_p	$-(U-U_0)$	$\frac{A-A_0}{T}$	$A-A_0$
(10)	(0,014)	(0,036)	(0,001)	(0,012)
20	0,088	0,503	0,009	0,183
30	0,183	1,832	0,026	0,774
40	0,287	4,168	0,049	1,964
50	0,386	7,505	0,077	3,86
60	0,486	11,85	0,109	6,52
70	0,567	17,10	0,143	9,99
80	0,641	23,14	0,178	14,26
90	0,712	29,92	0,215	19,34
100	0,783	37,40	0,252	25,21
110	0,851	45,57	0,290	31,9
120	0,920	54,43	0,327	39,3
130	0,990	64,0	0,365	47,5
140	1,058	74,2	0,403	56,4
150	1,130	85,1	0,441	66,1
160	1,201	96,8	0,479	76,6
170	1,273	109,2	0,516	87,8
180	1,340	122,2	0,554	99,8
190	1,420	136,0	0,592	112,5
200	1,490	150,5	0,630	125,9
210	1,565	165,8	0,667	140,1
220	1,635	181,8	0,705	155,0
230	1,715	198,5	0,742	170,7
240	1,795	216,2	0,780	187,1
250	1,875	234,5	0,817	204,3
260	1,950	253,7	0,855	222,3
270	2,030	273,6	0,892	240,9
280	2,115	294,3	0,930	260,3
290	2,200	315,9	0,967	280,6
300	2,285	338,3	1,005	301,5
310	2,370	361,6	1,043	323,2

Infolge der großen Ähnlichkeit des Verlaufs der Atomwärmen der festen organischen Substanzen ist man in der Lage, eine Regel für ihre Energieverhältnisse abzuleiten. Dazu sollen in erster Annäherung die Atomwärmen proportional der absoluten Temperatur angenommen werden, $C_p = a\,T$. (Das ist im untersten Gebiet natürlich nicht zulässig, da sie sich in höherer Ordnung Null nähern werden, für die jetzige Betrachtung ist das jedoch unwesentlich.) Dann ist:

$$-(U_T - U_0) = \int_0^T C_v\, dT = \frac{a}{2} T^2.$$

Ferner nach dem Nernstschen Wärmetheorem:

$$(A_T - A_0) = (U_T - U_0) + T\int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT = \frac{a}{2}T^2.$$

Also:

$$-(U_T - U_0) = (A_T - A_0) = \frac{a}{2}T^2 = \frac{C_p}{2}T.$$

Die Abweichungen der wirklich beobachteten Atomwärmen von dem hier angenommenen Verlauf ändern das Resultat wenig, da das Gebiet der tiefsten Temperaturen wegen der sehr kleinen Atomwärmen zum Gesamtwert von U und A wenig beiträgt, im Gegensatz zu Substanzen, deren Atomwärmen rasch ansteigen, und bei denen daher dieses Gebiet von entscheidendem Einfluß ist. In Fig. 5 sind von den bisher tabellierten Substanzen die Werte

$$-\frac{U_T - U_0}{T}(-\cdot-\cdot-), \quad \frac{A_T - A_0}{T}(\text{———}) \text{ und } \frac{C_p}{2}(\cdots)$$

aufgezeichnet, ferner, um den Unterschied zu zeigen, dieselben Werte einer Substanz mit charakteristisch anderem Verhalten. (Maßstab der Ordinate bei Wasser $^1/_2$, bei Jodsilber $^1/_5$ so groß, wie bei den übrigen.) Die Kurven müßten also identische Gerade sein, die durch den absoluten Nullpunkt gehen. Während im Gebiet tiefster Temperaturen natürlich Abweichungen vorhanden sind, werden diese mit steigender Temperatur prozentual kleiner, bei Zimmertemperatur ist der größte Fehler 12 Proz. Die Regel ist für die erste Orientierung also brauchbar. Man wird sie für den ganzen Existenzbereich der festen organischen Verbindungen ansetzen können, da noch bei den nie sehr hoch liegenden Schmelzpunkten die Funktionen mit hohem ν sich im linearen Gebiet befinden. Beim Schmelzpunkt treten natürlich große Abweichungen auf, siehe Fig. 5, Wasser. Da er jedoch meist in einem leicht erreichbaren Temperaturgebiet liegt, kann man zuerst für einen tiefer gelegenen Punkt A und U berechnen, und dann mit Hilfe der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme weiter rechnen.

Die Differenz $A - U$ einer kondensierten Reaktion ist nach dem Nernstschen Wärmetheorem nur bedingt durch die

Summe über gewisse Funktionen der Energieinhalte der einzelnen reagierenden Substanzen, wobei Anfangs- und Endsubstanzen mit verschiedenem Vorzeichen eingehen. Da bei organischen Substanzen wegen der Kleinheit der Atomwärmen jede dieser Funktionen nur kleine Werte annimmt, so gilt dies *a fortiori* für ihre Summe. Ist also U nicht sehr klein, so

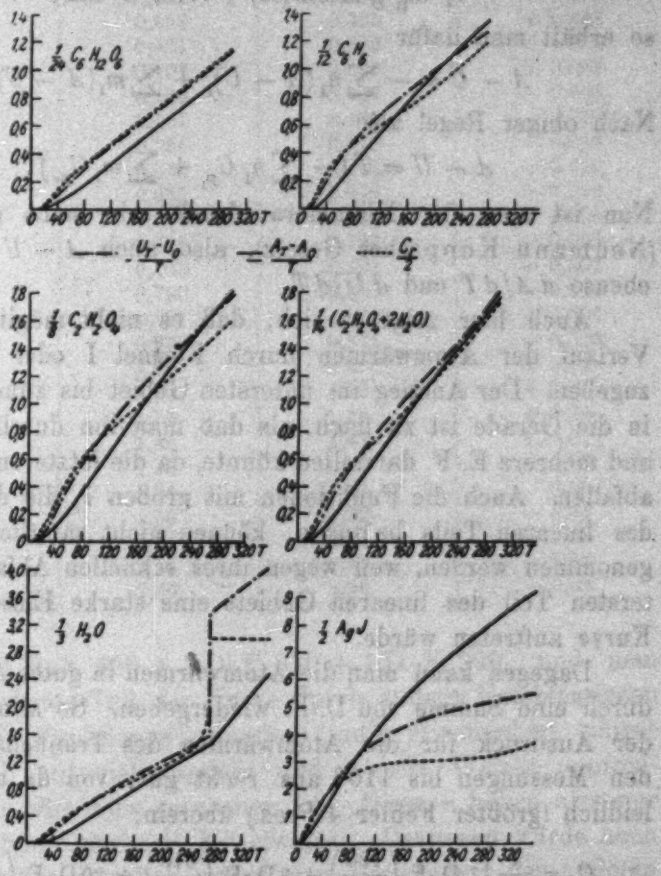


Fig. 5.

wird prozentual die Differenz $A - U$ für solche Reaktionen auch klein sein.

Dasselbe kann man für Reaktionen mit gasförmigen Teilnehmern schließen, falls die Anzahl der gasförmigen Mole vor und nach der Reaktion nicht sehr verschieden ist, da die

chemischen Konstanten keine sehr großen Unterschiede aufweisen.

Sehr genau wird A gleich U für Reaktionen zwischen festen organischen Substanzen. Betrachtet man nämlich die Reaktion:

$$n_1 \text{ g-Atom (1)} + n_2 \text{ g-Atom (2)} + \ldots = m_1 \text{ g-Atom (I)} + m_{II} \text{ g-Atom (II)} + \ldots + U \text{ cal.},$$

so erhält man dafür

$$A - U = -\sum n_1 (A - U)_1 + \sum m_1 (A - U)_1 .$$

Nach obiger Regel also

$$A - U = T\left(-\sum n_1 C_{p_1} + \sum m_1 C_{p_1}\right).$$

Nun ist aber der Klammerausdruck sehr nahe gleich Null (Neumann-Koppsches Gesetz), also auch $A - U$ und daher ebenso dA/dT und dU/dT.

Auch hier zeigt es sich, daß es nicht möglich ist, den Verlauf der Atomwärmen durch Formel I oder II wiederzugeben. Der Anstieg im untersten Gebiet bis zum Einbiegen in die Gerade ist zu flach, als daß man ihn durch eine D.-F. und mehrere E.-F. darstellen könnte, da die letzteren zu schnell abfallen. Auch die Funktionen mit großen ν, die den Verlauf des linearen Teils bedingen, können nicht sämtlich als E.-F. genommen werden, weil wegen ihres schnellen Abfalls am untersten Teil des linearen Gebiets eine starke Einsenkung der Kurve auftreten würde.

Dagegen kann man die Atomwärmen in guter Annäherung durch eine Summe von D.-F. wiedergeben. So stimmt folgender Ausdruck für die Atomwärmen des Traubenzuckers mit den Messungen bis 110° abs. recht gut, von da an aufwärts leidlich (größter Fehler 4 Proz.) überein:

$$C_p = \frac{1}{24}\left[1 \text{ D.-F.}\left(\frac{120}{T}\right) + 3 \text{ D.-F.}\left(\frac{310}{T}\right) + 20 \text{ D.-F.}\left(\frac{1700}{T}\right)\right].$$

(Tabelle S. 275.)

Während dem ν des ersten Ausdrucks eine direkte physikalische Bedeutung zukommen mag, da es mit anderen Werten nicht möglich ist, den Verlauf im untersten Gebiet wiederzugeben, trifft dies für die beiden anderen Ausdrücke sicher nicht zu; denn man kann z. B. für 3 D.-F. 310 ebensogut

T	C_p beob.	C_p ber.	Differenz
19,9	0,085	0 081	+ 0,004
23,4	0,115	0,114	+ 0,001
26,9	0,150	0,149	+ 0,001
31,4	0 200	0,193	+ 0,007
36,0	0,245	0,238	+ 0,007
39,2	0,278	0,283	− 0,005
44,2	0,327	0,325	+ 0,002
48,8	0,371	0,372	− 0,001
51,8	0,402	0,403	− 0,001
56,0	0,443	0,447	− 0,004
60,9	0,491	0,491	0,000
66,5	0,536	0,542	− 0,006
69,8	0,556	0,572	− 0,016
79,2	0,631	0 645	− 0,014
84,6	0,676	0,684	− 0,008
90,6	0,718	0,727	− 0,009
100,6	0,790	0,791	− 0,001
102,1	0,790	0,802	− 0,012
105,4	0,821	0,820	+ 0,001
114,1	0,873	0,876	− 0,003
130,9	1,00	0,98	+ 0,02
153,7	1,16	1,12	+ 0,04
158,0	1,19	1,15	+ 0,04
200,1	1,48	1,47	+ 0,01
202,5	1,52	1,49	+ 0,03
231,5	1,74	1,74	0,00
251,9	1,88	1,92	− 0,04
269,9	2,04	2,08	− 0,04
287,2	2,16	2,24	− 0,08
296,2	2,26	2,34	− 0,08

schreiben 1 D.-F. 330 + 1 D.-F. 310 + 1 D.-F. 290, und man kann den oberen Teil der Kurve durch andere Kombinationen von zwanzig Funktionen, eventuell unter Hinzunahme einiger E.-F., noch auf viele andere und bessere Weisen approximieren, als dies hier geschehen ist. Diese ν haben also nur die Bedeutung gewisser Mittelwerte. Deswegen wurde auch von der außerordentlich mühseligen Berechnung der anderen Resultate abgesehen.

Jedenfalls kann man aus dem ganz ähnlichen Verlauf der Atomwärme der übrigen Substanzen schließen, daß die Vernachlässigungen, die zu Formel I und II geführt haben, zu weitgehend sind. Man kann sich vorstellen, daß die Schwingungen des Atoms im Molekül auch nicht in erster Annäherung monochromatisch sind, sondern daß sie in diesen hochatomigen

Molekülen schon ein ganzes Spektralgebiet einnehmen, wie die bessere Darstellungsmöglichkeit durch D.-F. zeigt.

Einen ähnlichen Verlauf der Atomwärmen wie die organischen Substanzen werden auch alle solche zeigen, die eine große Zahl Bindungen mit hohem ν aufweisen, also z. B. Substanzen, die ein kleines mittleres Atomgewicht haben und viele Atome im Molekül besitzen, bzw. polymerisiert sind.[1]) In Fig. 4 sind die Atomwärmen von Eis, Quarzglas[2]) und Lindemannglas mit aufgenommen, sie passen sich dem allgemeinen Verlauf gut an. Eis besteht, wie Nernst[3]) zeigte, und kürzlich durch Röntgenstrahlanalyse[4]) bestätigt wurde, aus $(H_2O)_2$-Molekülen[5]; für die Polymerisation des Quarzes in allen Modifikationen[6]) sprechen außer chemischen Gründen sein geringer Dampfdruck. Dagegen liegen die Atomwärmen der chemisch analogen Kohlensäure im festen Zustande, die nicht polymerisiert ist (hoher Dampfdruck), bedeutend höher, als die des Quarzglases.

Alle diese Substanzen sind bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs noch weit vom Gebiet des T^3-Gesetzes entfernt. Dies erklärt sich auf folgende Weise:

Das T^3-Gesetz gilt bis ungefähr $\beta\nu/T = 10$. Im untersten Gebiet ist der Verlauf der Atomwärmen nur durch die Debye-

---

1) Dabei möge bemerkt werden, daß eine feste Bindung (fest bezüglich der zu ihrer Trennung aufzuwendenden Arbeit) nicht unbedingt ein hohes ν haben muß und umgekehrt. Die Fälle: Große Dissoziationsarbeit, kleines ν, und kleine Dissoziationsarbeit, großes ν, kann man sich durch besondere Formen der Kraftfunktionen zwischen den Atomen wohl erklären. Insbesondere scheint zwischen polaren und unitarischen Bindungen insofern ein Unterschied zu bestehen, als bei ersteren auch großen Dissoziationsarbeiten ein relativ kleines ν, bei letzteren schon kleinen Dissoziationsarbeiten ein relativ großes ν entspricht. Über das darüber vorliegende Material soll in einer anderen Arbeit berichtet werden.

2) Die Werte von Quarzglas stimmen mit den von W. Nernst gefundenen (Ann. d. Phys. 36. S. 395. 1911) gut überein. Über die Verwendung dieser Messungen und der des Christobalits siehe R. Wietzel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 116. S. 71. 1921.

3) W. Nernst, Wolfskehl, Kongreß 1913.

4) D. M. Dennison, Phys. Rev. [2] 17. S. 20. 1921; Phys. Ber. S. 315. 1921.

5) Siehe Anm. 3, S. 261.

6) Siehe auch Kongreß Solvay 1911 (Halle 1914). Bericht W. Nernst S. 221 u. 289.

funktion bedingt, die das kleinste ν hat. Da nun bei dieser Art Substanzen unter den vielen Schwingungen immer eine mit kleinem ν vorhanden ist, so liegt die Temperatur, bis zu der das T^3-Gesetz gilt, ziemlich tief, beim Traubenzucker würde man z. B. 12° abs. berechnen. (Dabei ist die Atomwärme wegen des Faktors der D.-F. schon sehr klein.) Bei den Temperaturen, die durch die Messung erreicht wurden, also von ca. 16° abs. an, ist der Anstieg also schon langsamer als T^3, und die D.-F. mit hohem ν, die noch im T^3-Gebiet sind, machen noch so wenig aus, daß sie das nicht kompensieren können. So wird man also ein kleines Temperaturintervall durch konstantes T^3 approximieren können, wie dies Wietzel beim Quarzglas gefunden hatte. In den folgenden Tabellen sind neben T und C_p die Werte $a = C_p/T^3 \cdot 10^6$ eingetragen:

Glyzerin			Quarzglas		
T	C_p	a	T	C_p	a
18,8	0,120	340	18,9	0,107	299
22,3	0,168	338	22,5	0,151	297
26,5	0,224	322	24,7	0,187	306
29,3	0,263	307	27,1	0,214	292
			29,3	0,245	285
Lindemannglas			Traubenzucker		
24,3	0,110	187	19,9	0,085	214
31,0	0,162	169	23,4	0,115	210
36,0	0,203	157	26,9	0,150	207
			31,4	0,200	203
			36,0	0,245	197
Benzol[1])			Eis[2])		
24,4	0,223	376	22,5	0,182	360
27,8	0,348	450	24,4	0,222	373
31,1	0,386	400	28,3	0,292	365
34,3	0,451	384	33,9	0,420	366
36,1	0,520	400	37,7	0,515	364
40,9	0,578	350	43,0	0,59	320

Man sieht, daß a ein gewisses Temperaturintervall lang konstant bleibt, die spezifische Wärme des Lindemannglases steigt noch langsamer als T^3. Da sich nun im allgemeinen nur hochatomige bzw. polymerisierte Substanzen beliebig unter-

1) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. S. 395. 1911.
2) F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektr. Chem. 19. S. 514. 1913.

kühlen lassen, so wird man immer finden, daß amorphe Substanzen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs noch weit vom T^3-Gebiet entfernt sind.

Die letzterwähnte Eigenschaft, nämlich der komplizierte Aufbau der beliebig unterkühlbaren Substanzen, erschwert es außerordentlich, das über ihre spezifische Wärme gefundene Material theoretisch auszunutzen. Auf Grund der nur spärlich vorliegenden Beobachtungen[1]) kann man sagen, daß die Atomwärmen der Substanz im amorphen und kristallisierten Zustande zwischen der tiefsten Temperatur, bei der bis jetzt gemessen wurde (ca. 20° abs.) und solchen Temperaturen, die dem Schmelzpunkt nicht allzu nahe liegen, sich nicht sehr

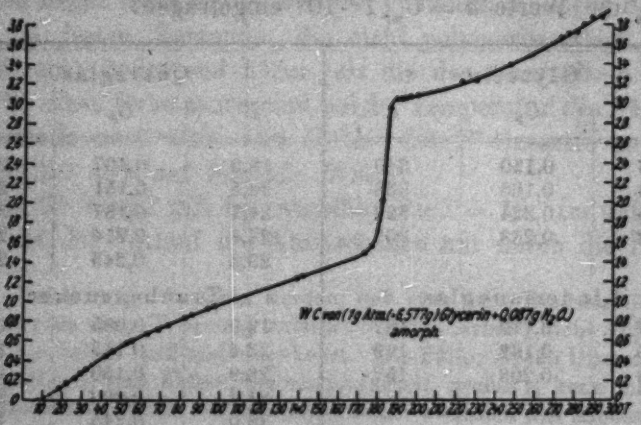


Fig. 6.

unterscheiden und zwar ist C_p amorph meist etwas größer als C_p kristallisiert. Da man sich jedoch bei diesen Substanzen aus den vorher besprochenen Gründen noch nicht im Gebiet des T^3-Gesetzes befindet, muß man noch Messungen bei viel tieferen Temperaturen abwarten.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Atomwärmen des unterkühlten *Glyzerins* bei höheren Temperaturen (Fig. 6). Nach

1) Die einzige Substanz, deren wahre spezifische Wärme im amorphen und kristallisierten Zustand bis zu tiefen Temperaturen gemessen ist, ist Quarz.

einem Verlauf, der dem der übrigen festen organischen Substanzen sehr ähnlich ist (Fig. 4), steigt die Atomwärme in einem sehr engen Temperaturintervall (zwischen 180° und 190° abs.) auf ungefähr den doppelten Wert an. Durch einen Handversuch wurde festgestellt, daß bei dieser Temperatur die Fluidität und die Wärmeausdehnung starke Änderungen erleiden. Bei Abkühlung von 200° auf 180° abs. trat eine starke Kontraktion auf. Die Fluidität nahm mit fallender Temperatur stark ab, bei ca. 210° konnte ein in das Glyzerin gesteckter Stab nicht mehr bewegt werden, doch ließ es sich mit dem Messer noch leicht schneiden. Bei 180° abs. hörte auch dies auf. Aus diesen vorläufigen Versuchen, die in genauerer Form wiederholt werden sollen, kann man jedoch schon schließen, daß der Beginn des Weichwerdens mit dem starken Ansteigen der spezifischen Wärme zusammenhängt.[1])

Zusammenfassung.

1. Es werden einige Verbesserungen der mit Thermoelement arbeitenden Nernst-Schwerssschen Apparatur zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen angegeben, die die Genauigkeit der Messungen erheblich steigern.

2. Es werden die wahren spezifischen Wärmen von Quarzglas, Christobalit, Lindemannglas, Quecksilber, Ammoniumchlorid, Kupferjodür, Traubenzucker, Glyzerin und Ketonharz von der Temperatur des abgepumpten flüssigen Wasserstoffs bis zu Zimmertemperatur gemessen.

3. Das T^3-Gesetz wird beim Ammoniumchlorid von 20° bis 32° abs. bestätigt.

4. Es wird am Ammoniumchlorid gezeigt, daß die bekannten Anomalitäten der spezifischen Wärmen der Ammoniumsalze durch eine Umwandlung hervorgerufen werden, die sich auf ein gewisses Temperaturintervall verteilt.

5. Die Atomwärme des unterkühlten Glyzerins erfährt bei 180° abs. eine sehr starke Änderung, die mit seinem Erweichen zusammenhängt.

---

1) Ähnliche Erscheinungen beobachtete auch R. Wietzel beim Quarz und G. E. Gibson (Journ. Am. Soc. S. 1542. 1920) beim Alkohol.

6. Die mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems berechnete freie Energie der Kupferjodürbildung stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert gut überein.

7. Die freie Energie der Traubenzuckerverbrennung wird berechnet.

8. Es wird gezeigt, daß bei Darstellung der Atomwärmen komplizierterer Verbindungen, z. B. der organischen und amorphen Substanzen, durch die Nernstsche Interpolationsformel (Summe von Debye- und Einsteinfunktionen), die Zahl der Einsteinfunktionen gegen die der Debyeschen stark zurücktritt.

9. Der allgemeine Verlauf der Atomwärmen der organischen Substanzen wird diskutiert und eine Regel für ihre Energieverhältnisse aufgestellt. Es wird unter Benutzung des Nernstschen Wärmetheorems gezeigt, weshalb bei ihnen in vielen Fällen das Berthelotsche Prinzip in guter Annäherung gilt.

Die Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1920 bis Juli 1921 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Nernst, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie durch sein dauerndes Interesse förderte, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Desgleichen möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. Günther für seine vielfache wertvolle Unterstützung bestens danken.

(Eingegangen 10. März 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1922. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68.

1. *Beiträge zum kosmologischen Problem;* *von Franz Selety.*

Inhalt: Vorbemerkung. — I. Teil. A. Vereinbarkeit der Voraussetzungen 1—4 untereinander und mit Newtons Gesetz. — B. Einsteins Einwände gegen die Sternhaufenwelt. Möglichkeit einer solchen mit unendlicher Masse im statistischen Gleichgewicht. — C. Die molekularhierarchische Welt. — D. Möglichkeit der Mittelpunktslosigkeit derselben. — II. Teil. A. Die Bestimmung der Trägheit durch die Materie. — B. Bestimmung der Inertialsysteme in der molekularhierarchischen Welt. — C. Keine Auszeichnung eines bestimmten unter ihnen.

Im ersten Teile dieser Arbeit soll die Vereinbarkeit und physikalische Zulässigkeit folgender, gewöhnlich für unvereinbar angesehener Annahmen gezeigt werden:

1. Räumliche Unendlichkeit der Welt,
2. Unendlichkeit der Massengröße,
3. Vollkommene Erfüllung des Raumes mit Materie von überall endlicher lokaler Dichte.
4. Verschwinden der mittleren Dichte der Welt.
5. Nichtexistenz eines singulären Mittelpunktes oder Mittelgebietes der Welt.

Im zweiten Teile soll die Möglichkeit gezeigt werden, bei einer jene Voraussetzungen erfüllenden Materieverteilung auch für das Problem der Bestimmung der Trägheit, bzw. des Inertialsystems durch die Materie eine befriedigende Lösung zu finden.

I. Teil.

A. Zunächst eine Erläuterung. Unter der mittleren Dichte einer unendlichen Welt verstehen wir den als existierend vorausgesetzten Grenzwert der mittleren Dichte von Kugeln um einen beliebigen Punkt als Mittelpunkt, für $\lim r = \infty$.[1])

1) Daß dann derselbe Limes für jeden beliebigen anderen Punkt gilt, sieht man sofort, wenn man sich um ihn Kugeln gelegt denkt, die sehr groß sind im Vergleich zum Abstand der beiden Punkte. Statt der Kugeln könnten wir auch beliebig geformte andere Gebiete um den Punkt wählen, vorausgesetzt nur, daß deren Volumen über alle Grenzen wächst.

Die Bedeutung der so definierten „mittleren Dichte“ liegt darin, daß bekanntlich mannigfaltige Überlegungen dazu geführt haben, dieselbe müsse für eine räumlich unendliche Welt gleich Null sein. Seeliger ist zu diesem Resultate auf Grund des Newtonschen Gravitationsgesetzes gelangt[1]), wobei er allerdings den Schluß zog, daß dies als eine Widerlegung der strengen Gültigkeit des Newtonschen Gravitationsgesetzes anzusehen sei. Auf Grund der Einsteinschen Gravitationstheorie ergab sich die gleiche Folge der Annahme einer unendlichen Welt (unter bestimmten Voraussetzungen) und in einer (von De Sitter mit „C“ bezeichneten) Lösung der Gravitationsgleichungen, nach der die Welt räumlich unendlich ist, wird ihre mittlere Dichte gleich Null.

Nach dieser Vorbereitung gehen wir an unsere eigentliche Aufgabe. Was zunächst die Vereinbarkeit der ersten drei unserer Voraussetzungen mit der vierten betrifft, so ist diese sowohl bei Zugrundelegung der Newtonschen wie der Einsteinschen Gravitationstheorie auf mannigfache Weise möglich. In den ersten der auf dieses Problem bezüglichen Arbeiten gelangte Seeliger zum Ergebnis, daß die strenge Gültigkeit des Newtonschen Gesetzes mit der Unendlichkeit der Gesamtmasse der Welt unvereinbar sei.[2])

Später hat er darauf hingewiesen, daß dabei noch der Zusatz „bei durchschnittlich endlicher Dichtigkeit“ „nicht ganz korrekter Weise fortgelassen“ wurde.[3]) Es folgt also aus dem Newtonschen Gesetz die Bestreitung unserer Voraussetzung 2 bloß bei Bestreitung von 4. Da aber Seeliger diese a limine abweist, so behandelt er dies als etwas ganz Nebensächliches. Wenn man jedoch die Voraussetzung 4 nicht für so vollkommen ausgeschlossen hält, dann ist dieser Punkt vielmehr von wesentlicher Bedeutung. Es ergibt sich dann eben, *daß die Annahme*

1) H. v. Seeliger, Astron. Nachrichten 137. Nr. 3273. 1895; Münchn. Ber. 26. S. 373. 1896.

2) H. v. Seeliger, Astron. Nachr. 137. S. 133; Münchener Ber. 26. S. 373.

3) H. v. Seeliger, „Über die Anwendung der Naturgesetze auf das Universum“. Münchener Ber. S. 9. 1909. Schon in den astron. Nachr. (S. 133) hatte übrigens Seeliger an einer Stelle die Richtigstellung kurz erwähnt, legte aber darauf so wenig Gewicht, daß er in der zweiten Abhandlung (1896) die Einschränkung ganz wegließ.

einer räumlich unendlichen Welt mit unendlicher Gesamtmasse mit der strengen Gültigkeit des Newtonschen Gravitationsgesetzes vereinbar ist.

Was nun aber die Voraussetzung des Verschwindens der mittleren Weltdichte betrifft, so schrieb Seeliger in bezug darauf, „daß ein absolut leerer oder mit unendlich dünner Materie erfüllter (beliebig großer) Raum überhaupt nicht vorstellbar ist."[1])

Wie bekannt, hat sich auch Einstein wiederholt gegen das Verschwinden der Weltdichte ausgesprochen, teils weil dabei die Bestimmung der Trägheit durch die Materie nicht möglich sei[2]), teils weil es sich mit der Bestimmung aller räumlichen Beziehungen durch die Materie nicht vertrage.[3])

Was das Problem der Trägheit anbelangt, so werden wir dies im zweiten Teil behandeln, was jedoch die Bestimmung des Raumes durch die Materie betrifft, so scheint dem Verf., daß diese auch bei Verschwinden der mittleren Weltdichte möglich ist, da *ihre Annahme nicht im Widerspruche mit der vollkommenen Erfülltheit des Raumes mit Materie steht, derart, daß für jedes endliche Gebiet die mittlere Dichte endlich ist.*

Um dies zu sehen, ist es zunächst notwendig zu beachten, daß ja die mittlere Dichte eines unendlichen Raumes, wie wir im Anfange dieser Arbeit gesehen haben, auf Grund eines *Grenzprozesses* gewonnen wird. Es kann daher die mittlere Dichte in jedem beliebigen noch so großen oder noch so kleinen endlichen Raume endlich sein, der *Grenzwert* für größere und größere endliche Räume kann aber doch die Dichte Null ergeben.

Falls nun aber die mittlere Dichte in jedem großen oder kleinen endlichen Gebiete endlich ist, dann ist der Raum in

---

1) H. v. Seeliger, Astron. Nachr. 137. S. 133. 1895; wieder zitiert Münchner Ber. S. 9. 1909. An beiden Stellen hat Seeliger selbst die Subjektivität dieses Standpunktes betont, die Ablehnung der exakten Gültigkeit des Newtonschen Gesetzes für die Gesamtwelt hat er jedoch (auch aus anderen Gründen) für begründet angesehen.

2) Vgl. A. Einstein, Kosmologische Betrachtungen zur allgemeinen Relativitätstheorie, Berl. Ber. S. 147. 1917; De Sitter, „On the relativity of inertia", Amsterd. Proc. 19. S. 1225. 1917 (Briefliche Mitteilung Einsteins); Einstein, Prinzipielles zur allgemeinen Relativitätstheorie, Ann. d. Physik 55. S. 243. 1918.

3) A. Einstein, Kritisches zu einer von Hrn. De Sitter gegebenen Lösung der Gravitationsgleichungen. Berl. Ber. S. 270—271. 1918.

jedem Gebiete mit Materie erfüllt, mag es für jene endliche Dichte eine untere, von Null verschiedene Schranke geben oder nicht.

Dagegen dürfte von vielen eingewendet werden, daß ja, wenn die mittlere Dichte der unendlichen Welt Null wäre, die lokale Dichte wenigstens „im Unendlichen" Null werden müsse. Dann gäbe es aber einen leeren Raum „im Unendlichen". Dieser Einwand beruht jedoch auf einer ungenauen Vorstellung vom „Unendlichen" in einem unendlichen Raume. Der euklidische und ebenso der hyperbolische Raum ist nach der gewöhnlichen Definition *nicht geschlossen*. Der eine für beide Richtungen gemeinsame „unendlich ferne Punkt" jeder Geraden, von dem man im euklidischen Raume spricht, ist ein *idealer* Punkt, d. h. er ist überhaupt nicht vorhanden, sondern wird bloß bequemlichkeitshalber *fingiert*.

Diese Unterscheidungen sind nicht bloß für die strenge mathematische Theorie von Bedeutung, sondern sie sind es auch in hohem Maße für die physikalische Begriffsbildung. Entweder ist der Raum, der zur Beschreibung der Phänomene am geeignetsten ist, ein geschlossener oder ein offener und, wenn man parabolische (euklidische) Maßbestimmung anwendet, dann „existiert" entweder der unendlich ferne Punkt, oder nicht. Ist der Raum geschlossen, dann existiert er, ist er offen, dann nicht. Ob aber das eine oder das andere der Fall ist, das ist nicht willkürlich oder etwa bloß eine „metaphysische Frage", wie es zunächst vielleicht scheinen mag, sondern durch den Zusammenhang der Phänomene festgelegt. So ist z. B. der Raum des Systems *B* bei De Sitter[1]) offenbar in physikalischer Hinsicht *offen*, wenn sich auch im natürlichen Maße für ihn eine endliche Ausdehnung ergibt. Die paradoxen Singularitäten, die sich auf halbem Wege um diesen Raum herum ergeben, zeigen eben, daß er dort nicht zusammenhängt. Im Koordinatensystem, in dem die Lichtstrahlen als Gerade angesehen werden und das wohl als das zweckmäßigste und „wahrste" zu betrachten

1) Vgl. De Sitter, „On the Relativity of Inertia". Proc. of the Amsterd. Soc. 19. Nr. 9, 10. 1917. „On the curvature of Space" 20. Nr. 2. 1918. „On Einsteins Theory of Gravitation and its Astronomical Consequances", Third paper, Monthly Notices of the Royal Astronomica Society London, November 1917.

ist, erweist sich auch tatsächlich jener Raum als ein im wesentlichen Lobatschewskischer. Dieser ist aber offen.[1])

Im euklidischen und hyperbolischen Raume existieren nun keine unendlich fernen Punkte. Jeder Raum, der sich *ohne* die größte Willkürlichkeit der Maßbestimmung und ohne Einführung eines physikalisch unbrauchbaren Koordinatensystems als unendlich ausgedehnt darstellen läßt (wie z. B. der Raum „*B*" bei De Sitter, der sich gerade im physikalisch am besten nahegelegten Koordinatensystem als *unendlich* darstellt), jeder solche physikalisch *unendliche* Raum ist physikalisch als *offen* zu betrachten. Denn hätte der unendlich ferne Punkt eine *reale* physikalische Bedeutung, dann ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß die *elliptische* Maßbestimmung die physikalisch zweckmäßigste wäre, die uns den angeblich unendlich fernen Punkt in endliche Nähe rückte.

Es gibt also in einem für die Physik brauchbaren Raume keine realen unendlichen fernen Punkte. Wenn daher überall in jedem endlichen Gebiete eine endliche mittlere Dichte herrscht, dann ist der Raum *überall* mit Materie erfüllt.[2])

Es scheint uns, daß die letztere Annahme jedenfalls der Forderung Genüge leistet, daß die räumlichen Beziehungen durch die Materie bestimmt seien.[3]) Eine endliche Materieinsel, die von einem absolut leeren Raume umgeben wäre, in den man auch auf keine Weise eindringen könnte, wäre

---

1) Vgl. De Sitter, Amsterd. Proc. 20. Nr. 2. S. 232 und Monthly Notices a. a. O. S. 13.

2) Wenn man die Dichte in einem Punkt als den Limes der mittleren Dichten von Kugeln um diesen Punkt für $r = 0$ definiert, dann sind freilich *Punkte* mit der Dichte 0 nicht ausgeschlossen. Aber darauf kommt es ja hier nicht an, in jedem noch so kleinen Gebiete gibt es nach unseren Voraussetzungen jedenfalls Materie.

3) Wie uns scheint, verlangt diese Forderung nicht einmal, daß es nirgends leere Räume gebe. Es wäre z. B., um von weiteren Überlegungen abzusehen, doch möglich, daß die physikalischen Beziehungen der Materie derart wären, daß dadurch berandete „Löcher" im Raume bestimmt werden. Wollte man dann solche nicht annehmen, dann würde es entschieden nahe liegen, besonders wenn die Löcher sehr zahlreich und unregelmäßig wären, statt eines derart durchlöcherten und in seinen Zusammenhangsverhältnissen äußerst komplizierten Raumes vielmehr einen solchen Raum anzunehmen, in dem es von Materie freie Gebiete gäbe. Dieser Raum mitsamt seinen leeren Gebieten wäre aber doch durch die Materie und durch physikalische Beziehungen bestimmt.

allerdings nicht mit dieser Forderung zu vereinigen. Wenn aber in einem unendlichen Raume *überall* Materie vorhanden ist, dann genügt dies jedenfalls der Forderung der physikalischen Bestimmtheit aller metrischen Beziehungen. Wenn auch für die Dichte dieser Materie keine von Null verschiedene untere Schranke vorhanden ist, so steht dies damit nicht im Widerspruch. Wie wollte man denn beweisen, daß die Dichte der Materie nicht unter eine bestimmte Größe sinken dürfe, ohne daß sie gleichsam die Kraft dazu verlöre, die Metrik zu bestimmen?

Es klingt nun freilich etwas paradox, wenn man sagt, daß der unendliche Raum überall mit Materie von endlicher Dichte erfüllt, daß die Gesamtmasse in der Welt sogar unendlich sein kann, und daß die Dichte der Welt doch gleich Null sein kann.[1]) Nach der im Anfange gegebenen Definition der mittleren Dichte des unendlichen Raumes ist es freilich mathematisch ohne Schwierigkeit beweisbar, daß jene Voraussetzungen miteinander vereinbar sind. Es ist aber vielleicht doch von Nutzen, dies an einem Beispiele genauer zu erläutern.

Wir nehmen eine Kugel an, deren Radius r_0 und deren Masse M_0 sei, innerhalb dieser Kugel können wir uns die Dichte als homogen denken. Rings herum nehmen wir nun eine „Atmosphäre" an, deren Dichte in jedem Punkte eine Funktion des Abstandes vom Mittelpunkte der Kugel sei und zwar von der Form $C r^{-p}$, wobei C und p positive Konstanten sind. In unserem Beispiele ist die Voraussetzung 1 und 3 erfüllt. Es

1) Als Beweis dafür, wie leicht bei dieser Frage Irrtümer entstehen, seien folgende Beispiele angeführt. Nach Seeliger (Münch. Ber. 26. S. 380. 1896) ergeben sich Unmöglichkeiten, wenn δ (die lokale Dichte an jedem Punkt) „in unendlich großen Raumteilen endliche von Null verschiedene Werte besitzt". Ferner schreibt R. Bach, „Die Anziehung eines unendlichen Sternsystems", Astron. Nachr. 206. S. 165. 1918: „Über den Bau des Weltalls kann man sich unter Zugrundelegung eines euklidischen Raumes drei Vorstellungen machen, nämlich erstens, daß sämtliche Massen in einem endlichen Gebiet vereinigt sind, zweitens, daß außerhalb einer Kugel von genügend großem Radius nur noch ein unendlich kleiner Bruchteil sämtlicher Massen vorhanden ist, drittens, daß innerhalb aller Kugeln von genügend großem Radius annähernd gleich viel Massen liegen." Die nunmehr zu betrachtende, ebenso wie die später zu besprechende Möglichkeit, die zu keinem dieser drei Fälle gehören, zieht R. Bach überhaupt nicht in Betracht.

ergibt sich freilich nach unserer Formel für die Dichte $\lim_{r=\infty} \varrho = 0$, aber wie wir gesehen haben, bedeutet dies nicht, daß es irgendwo einen leeren Raum gäbe. Wir wollen nun sehen, wie es sich mit der Erfüllung von 2 und 4 verhält. Die Gesamtmasse der Welt ist in unserem Beispiele $M_0 + \int_{r_0}^{\infty} 4 r^2 \pi \, dr \cdot C r^{-p}$. Für $p \leqq 3$ ist der Wert dieses Ausdruckes ∞, also unsere zweite Voraussetzung erfüllt. Die mittlere Dichte der Welt ist:

$$\lim_{r_a=\infty} \frac{M_0 + \int_{r_0}^{r_a} 4 r^2 \pi \, dr \cdot C r^{-p}}{\frac{4}{3} r_a^3 \pi}$$

$$= \lim_{r_a=\infty} \left(\frac{3 M_0}{4 r_a^3 \pi} + \frac{3 C}{3-p} r_a^{-p} - \frac{3 C r_0^{3-p}}{r_a^3 (3-p)} \right).$$

Der Wert dieses Ausdrucks ist in jedem Falle Null, wenn auch p eine noch so kleine positive Zahl ist. Die Voraussetzung 4 ist also in unserem Beispiel jedenfalls erfüllt.

Die in unserem Beispiele angenommene Verteilung der Materie würde also, wenn $p \leqq 3$ ist, die Voraussetzungen 1—4 erfüllen. Wenn die Gravitationsbeschleunigung (nach der Newtonschen Theorie) eine bestimmte Größe nirgends überschreiten soll, dann muß $p > 1$ sein. Das gleiche ist notwendig, wenn wir uns das System aus leuchtenden Sternen aufgebaut denken, damit die Helligkeit überall (z. B. in der Mitte) endlich bleibe. Wenn auch die Differenz des Gravitationspotentials im Endlichen gegenüber dem Unendlichen einen endlichen Wert haben soll (was, wie wir zeigen werden, physikalisch und astronomisch *nicht* notwendig ist), dann muß $p > 2$ sein.[1])

1) Für das erste muß

$$\lim_{r=\infty} \frac{M_r}{r^2} = \frac{M_0 + \int_{r_0}^{r} C r^{-p} r^2 \, dr}{r^2},$$

für das zweite $\int_{r_0}^{\infty} \frac{dM}{r^2}$, für das dritte $\int_{r_0}^{\infty} \frac{dM}{r}$

endlich bleiben. Was die Anziehung und das Potential betrifft, so stimmt dies mit Seeligers Ergebnis überein, daß für das Endlichbleiben der einen $\int \delta \, dr$, für das des anderen $\int \delta r \, dr$ endlich bleiben muß. Astron. Nachr. **137**. S. 131. 1895; Münchner Ber. **26**. S. 377. 1896; ebenda S. 8. 1909.

B. Einstein hat eine derartig gebaute Welt besprochen.[1]) Er erwähnt, daß die Masse unendlich sein kann und weist auf die soeben dargelegte Bedingung für das Endlichbleiben der Potentialdifferenzen hin. Er erhebt jedoch gegen die physikalische Möglichkeit einer derartigen Welt bei Gültigkeit des Newtonschen Gravitationsgesetzes vor allem drei Einwände. Nach dem ersten müßte nach der statistischen Mechanik, falls die Arbeit, einen Körper ins Unendliche zu schaffen, endlich ist, so lange von Zeit zu Zeit ein Körper die dazu notwendige kinetische Energie erlangen, „als die gesamte Energie des Sternsystems genügend groß ist, um, auf einen Himmelskörper übertragen, diesem die Reise ins Unendliche zu gestatten." Dies ist der „Verödungseinwand". Nach dem zweiten Einwand kann die Potentialdifferenz gegenüber dem Unendlichen nicht unendlich oder auch nur sehr groß sein. Die Potentialdifferenzen „müssen vielmehr von so geringer Größenordnung sein, daß die durch sie erzeugbaren Sterngeschwindigkeiten die tatsächlich beobachteten nicht übersteigen". Das dritte Bedenken ist, daß nach Boltzmann die angenommene Materieverteilung bei endlicher Potentialdifferenz keinem statistischen Gleichgewichtszustand entspricht.[2])

Was zunächst den letzten Punkt im allgemeinen betrifft, so ist nichts so sicher als daß die empirische (irdische und solare) Wirklichkeit sich nicht im statistischen Gleichgewicht befindet. Mit der Erfahrung steht also auch die Annahme einer nicht im statistischen Gleichgewicht befindlichen kosmischen Materieverteilung im Einklang.[3])

---

1) A. Einstein, Berl. Ber. S. 142. 1917. Der in unserem Beispiel angenommene Sprung von der konstanten zur variablen Dichte ist natürlich bloß eine willkürliche Fiktion, um einerseits keinen Punkt mit unendlicher Dichte anzunehmen und im übrigen die Rechnung möglichst einfach zu gestalten.

2) Nach einer Boltzmannschen Formel, die der Barometerformel entspricht, ist nämlich im isothermen Gleichgewichtszustand bei einem idealen Gas das Verhältnis der Dichten an zwei Orten

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} = e^{\frac{X_0 - X}{RT}}$$

(X_0, X sind die entsprechenden örtlichen Potentiale). Boltzmann, Gastheorie I, S. 136. 1896.

3) Die statistische Theorie kann bei den gegebenen Anfangsbedingungen die weitere Entwicklung verständlich machen, gegen die kühne Boltzmannsche Spekulation, daß diese Anfangsbedingungen einmal

Gegen den Verödungseinwand bei kleinen Potentialdifferenzen läßt sich unseres Erachtens zweierlei erwidern. Gewiß müßten in diesem Falle auf Grund der statistischen Annahmen von Zeit zu Zeit Körper die kinetische Energie erhalten, die sie ins Unendliche bringen kann. Man darf aber nicht vergessen, daß die Gesamtmasse bei endlicher Potentialdifferenz unendlich sein kann. Es wäre daher möglich, daß den Körpern, die auf Kosten der Energie der Umgebung genügende Geschwindigkeit erlangen, um eine Kugel um den Mittelpunkt dauernd zu verlassen, andere gegenüberstehen, die von außen in die Kugel eindringen, durch entsprechende Zusammenstöße überschüssige kinetische Energie abgeben und nunmehr dauernd in der Kugel bleiben. Wenn allgemein den Körpern, die pro Zeiteinheit eine Kugel um den Mittelpunkt dauernd verlassen (mit Berücksichtigung der ins Unendliche Verödenden, versehen mit dem richtigen kleinen Häufigkeitsgewicht), gleich viele oder mehr andere gegenüberstehen, die in die Kugel eindringen, dann muß ihre Dichte konstant bleiben oder sogar zunehmen, wenn auch gewisse Körper aus der Kugel ins Unendliche fliegen.

Wenn wir z. B. bei unendlicher Gesamtmasse von der Anfangsbedingung ausgehen, daß alle Bestandteile des Gebildes in bezug auf den Mittelpunkt ruhen (bzw. sehr kleine Geschwindigkeiten haben), so sind unendlich große Massen in Annäherung an den Mittelpunkt begriffen. Da die Dichten in den entfernteren Gebieten sehr klein sind, so sind Zusammenstöße und Richtungsänderungen der Geschwindigkeiten außer in einer Umgebung des Mittelpunktes zu vernachlässigen. Wenn nun selbst die Körper, die sich dem Mittelpunkt nähern, dort etwa von einem festen Kern elastisch zurückprallen, so werden doch zu jeder Zeit nur eine *endliche* Zahl von Körpern diese Richtungsänderung erlitten haben, während nach wie vor *unendlich* viele sich dem Mittelpunkt nähern. Wir können

als seltener Ausnahmsfall nach unermeßlichen Zeiten statistischen Gleichgewichts entstanden oder gegenwärtig Ausnahmszustände im unendlichen Raume seien, erheben sich aber doch schwerwiegende Bedenken allgemeinster Natur. Nur wenn man aber in jenem Sinne glaubt, daß auch im Anfang das statistische Gleichgewicht war, dürfte man die durch Analogie zum Bekannten nahegelegte Annahme ablehnen, daß der Kosmos als Ganzes sich jedenfalls gegenwärtig *nicht* im statistischen Gleichgewicht befindet.

daher sicher behaupten, daß sich zu jeder Zeit, wenn wir nur einen genügend großen Radius wählen, eine Kugel angeben lassen wird, in der die Dichte in *Zunahme* begriffen ist.[1]) Damit ist freilich nicht bewiesen, daß selbst in diesem Falle in irgendeiner Kugel mit *festem* Radius die Dichte nicht abnehmen wird. Wie wir gesehen haben, ist bei endlicher Potentialdifferenz gegen das Unendliche statistisches Gleichgewicht in dem Gebilde nicht möglich. Es sind daher jedenfalls, um der Zerstreuungstendenz entgegenzuarbeiten, vom statistischen Standpunkt künstlich scheinende Bedingungen notwendig, wie etwa die soeben dargelegte, die noch nicht einmal für eine Kugel mit festem Radius Nichtabnahme der Dichte gewährleistet. Wir kommen also vom „Verödungseinwand" auf den schon besprochenen, — die Unmöglichkeit des statistischen Gleichgewichts (bei endlichem Grenzwert des Potentials und dem Limes Null für die Dichte) — zurück. Daß Körper von Zeit zu Zeit ins Unendliche fliegen, wäre dagegen für sich allein nur bei endlicher Gesamtmasse von entscheidender Bedeutung.

Aber auch, wenn dauernde Ausbreitung des Gebildes stattfindet, ist unseres Erachtens ein Gesichtspunkt von Wichtigkeit. Wenn man nämlich die Frage stellt, nach welcher Zeit die Materie unseres Gebildes gleichmäßig oder angenähert gleichmäßig verteilt sein wird, dann sieht man leicht, daß dies *in keiner noch so langen Zeit geschehen kann.* Dies ergibt sich schon aus der Unmöglichkeit des Endzustandes. Bei gleichmäßiger Verteilung müßte überall die Dichte Null herrschen, dennoch aber Materie und sogar unendlich viel vorhanden sein! Daraus folgt, daß sich das Gebilde seinem allgemeinen Wesen nach in jedem Falle dauernd erhalten und sich ähnlich bleiben muß. Die Dichte in der Mitte mag immer kleiner werden, immer wird aber ein Kern (von beliebiger Größe) bleiben,

1) Der Gedanke, daß im Anfang alle Atome in großen Entfernungen voneinander ruhten und daß alle anderen Energien durch Konzentration der Materie aus der potentiellen Gravitationsenergie entstanden seien, war ein Lieblingsgedanke Lord Kelvins, auf den er von 1854 bis zu seinem Tode (1908) in zahlreichen Arbeiten immer wieder zurückkam. (Vgl. Lord Kelvin, Phil. Mag. 2. S. 161. 1901; 3. S. 1. 1902; 15. S. 397. 1908, wo auch auf die älteren Arbeiten verwiesen ist.) Der Verfasser ist weit davon entfernt, selbst Anhänger einer derartigen Kosmogonie zu sein, es handelt sich bloß darum, zu zeigen, daß aus der Verödung einzelner Körper noch keineswegs Zerstreuung der Materie folgt.

dessen Dichte unendlichmal größer als die Durchschnittsdichte der Welt ist. Soweit die Dichte etwas Relatives ist, ist das Gebilde gleichartig geblieben. Immer wären Bewohner einer vom Mittelpunkt entfernten Welt denkbar, die sich über die in letzterem herrschende kolossale Dichte wundern würden, wenn sie auch uns noch so gering erschiene. — Diese Auffassungsweise ist in jedem Falle anwendbar.[1])

Unsere bisherigen Antworten auf die Einsteinschen Einwände dürften wohl für manche nicht befriedigend erscheinen. Wegen der Unmöglichkeit des statistischen Gleichgewichtes im Gebilde bei endlicher Potentialdifferenz läßt sich die dauernde Ausbreitung nur bei besonderen Anfangsbedingungen ausschließen, wenn auch die Verödungsmöglichkeit an sich nicht entscheidend ist. Welche Bedeutung man aber unseren zwei anderen Gesichtspunkten zuschreibt (daß die Forderung des statistischen Gleichgewichts wegen der Beschaffenheit der empirischen Welt nicht notwendig erscheint und daß dauernde Ausbreitung das Gebilde in jedem Falle ähnlich belassen würde), das hängt derart von allgemeinen Anschauungen ab, daß gewiß viele diesen Argumenten nicht das gleiche Gewicht beilegen werden. Es bleibt nun aber noch die Möglichkeit *unendlich großer Potentialdifferenz gegen das Unendliche* zu besprechen. Es scheint dem Verfasser, daß diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, vielmehr zu einem *mit der Erfahrung vereinbaren und die statistische Forderung erfüllenden System* führt.

Einstein fordert im Anfange der zitierten Abhandlung aus allgemeinen Gründen, daß „im räumlich Unendlichen das Potential Φ einem festen Werte zustrebt."[2]) Soweit jedoch die Erfahrung in Betracht kommt, bei der es sich um die Beschleunigungen oder Potential*gefälle* handelt, kann die prinzipielle Unmöglichkeit unendlich großer Potentialdifferenz gegen das Unendliche (oder genauer das Fehlen einer oberen Schranke für die Potentialdifferenzen verschiedener Orte) nicht bewiesen

1) Der Gesichtspunkt der Relativität der Dichte dürfte an dieser Stelle manchen sehr paradox erscheinen, im späteren Verlaufe dieser Arbeit, bei der Betrachtung einander dynamisch ähnlicher Gebilde von verschiedener Größe, Masse und Dichte, wird sich jedoch unseres Erachtens die Berechtigung dieser Betrachtungsweise klarer zeigen.

2) A. Einstein, Berliner Ber. S. 142. 1917.

werden.[1]) Seeliger hält auch das Endlichbleiben der Potentialdifferenz keineswegs für unbedingt nötig.[2])

Was nun aber die Frage der *kleinen Sterngeschwindigkeiten* anlangt, so kann die Tatsache, daß wir keine großen Geschwindigkeiten beobachten, davon herrühren, daß sich das Eindringen sehr entfernter Körper in das Mittelgebiet *genügend selten* ereignet. Daß dies möglich ist, läßt sich klar einsehen. *Ein Gebilde, in dem die Dichte wie r^{-2} verschwindet, die Potentialdifferenzen also noch unendlich werden, ist nämlich als unendliche, im Gleichgewicht befindliche isotherme Gaskugel möglich.*[3]) *Wegen*

---

1) Wir können dann allerdings für das Unendliche keinen Potentialwert angeben, von dem aus wir Potentialdifferenzen rechnen können, wir müssen aber bloß für irgendeine Äquipotentialfläche (und eine solche läßt sich empirisch bestimmen) dem Potential einen willkürlichen Wert, etwa Null, beilegen und können dann von dort die Potentiale positiv und negativ zählen und es ist prinzipiell durchaus nicht ausgeschlossen, daß man dabei zu beliebig großen Differenzen gelangt.

2) H. v. Seeliger, Münchener Ber. S. 8. 1909.

3) Im mechanischen Gleichgewicht muß die Druckabnahme pro dr gleich dem Gewicht der auf der Flächeneinheit lastenden Schicht von der Dicke dr sein. Es ist daher:

$$-dp = \varrho\, dr \cdot \varkappa \cdot \frac{M_r}{r^2} = \varrho\, dr \frac{4\varkappa\pi}{r^2} \int_0^r \varrho\, r^2\, dr$$

(vgl. R. Emden, Gaskugeln S. 36. 1907). Es gilt daher für die ideale Gaskugel im Gleichgewicht wegen $p/\varrho = RT$:

$$-d\left(\frac{RT}{4\varkappa\pi}\,\frac{d\varrho\, r^2}{\varrho\, dr}\right) = \varrho\, r^2\, dr\,.$$

Man überzeugt sich leicht, daß für $T = \text{const}$

$$\varrho = \frac{RT}{2\varkappa\pi r^2}$$

eine Lösung dieser Differentialgleichung ist und daß daher Abnahme der Dichte wie r^{-2} eine im Gleichgewicht befindliche isotherme Gaskugel bei beliebiger Temperatur ergibt. Die angeführte singuläre Lösung verlangt allerdings Unendlichwerden der Dichte im Mittelpunkt. In R. Emdens „Gaskugeln" wird aber gezeigt, daß die allgemeine Lösung für die isotherme Gaskugel so beschaffen ist, daß sie sich in jedem Falle für wachsende r der angeführten singulären Lösung immer mehr nähert, daß also *die Dichte für genügend große r mit immer wachsender Annäherung wie r^{-2} abnimmt*, woraus auch folgt, daß die *Masse* der isothermen unendlichen Gaskugel *unendlich* ist (R. Emden, Gaskugeln, S. 139). Emden führt (S. 470, 478) als seine Vorgänger in der Behandlung der isothermen Gaskugel F. Zöllner, M. Thiesen, G. W. Hill und A. Ritter an.

der Isothermie herrscht ein vollständig stationärer Zustand, wegen der unendlich großen Potentialdifferenz kommt natürlich auch der Verödungseinwand nicht in Betracht. Da die isotherme, im Gleichgewicht befindliche unendliche Gaskugel bei jeder Temperatur möglich ist, so ergibt sich, daß trotz unendlicher Potentialdifferenz gegen das Unendliche sehr große Sterngeschwindigkeiten nicht mit größerer Wahrscheinlichkeit erwartet werden müssen als nach der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung bei niedriger Temperatur der Häufigkeit sehr rasch bewegter Moleküle entspricht.

Es wird dies verständlich, wenn man sich klar macht, daß aus genügend entfernten Gebieten (von den in größeren Entfernungen immer seltener werdenden Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen durch Zusammenstöße abgesehen) nur jene Molekel in das Mittelgebiet hineinfallen können, die bei beliebiger Richtung einen genügend kleinen Betrag der Geschwindigkeit und bei beliebiger Größe derselben eine genügend scharf auf die Mitte zielende Richtung besitzen. Der Bereich, in dem diese Forderungen erfüllt werden, wird bei wachsender Entfernung immer kleiner. (Für die Zielrichtung hängt er von $1/r^2$ ab.) Es nimmt daher die Häufigkeit der aus den entfernteren Gegenden hineinstürzenden Körper derart mit der Geschwindigkeit ab, daß sich trotz der Möglichkeit beliebig großer kinetischer Energien im isothermen Gleichgewichtszustand für die Geschwindigkeiten der in irgendeine Kugel um den Mittelpunkt eindringenden Körper die gleiche Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ergibt wie für die aus der Kugel austretenden.

Wenn man von der für das ideale Gas geltenden, von Boltzmann statistisch begründeten Formel für die Dichte ausgeht (auf die Einstein Bezug nimmt und aus der er auf die Unmöglichkeit des Gebildes bei endlichen Potentialdifferenzen schließt), dann folgt alles dies für die unendliche isotherme Gaskugel ohne weiteres. Nun hat freilich G. H. Darwin

---

Aus der Formel für die Druckabnahme läßt sich auch leicht für T = const die schon angeführte Formel für die Dichte als Funktion der Potentiale $\varrho = \varrho_0 e^{\frac{X_0 - X}{RT}}$ ableiten und von dieser ausgehend gelangt man ebenfalls in einfacher Weise zu der Differentialgleichung für die Dichte als Funktion des Radius.

darauf hingewiesen, daß die Molekularstatistik in der gewöhnlichen Weise, nach der sie zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten mit der hydrodynamisch behandelten Gastheorie führt, in einer Kugel mit abnehmender Dichte für solche Radien nicht mehr anwendbar ist, für welche die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen nicht mehr klein gegen die Umlaufszeit eines Planeten in der betreffenden Entfernung ist. Er hat daher eine andere Behandlungsweise angewendet, indem er voraussetzte (was natürlich, wie er selbst betont, zu weitgehend ist), daß in einer Kugel von einem bestimmten Radius an überhaupt keine Zusammenstöße mehr stattfinden und die Körper sich frei nach dem Gravitationsgesetz bewegen.[1]) Indem Darwin nun annahm, daß von der Oberfläche des dichteren Gebildes, für das die Gasgesetze streng gelten, gleich viel Körper von jeder Geschwindigkeit wegfliegen als hineinfallen und daß diese Geschwindigkeiten nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind, gelangte er für die Dichte als Funktion der Potentialdifferenz zu einer Formel, die komplizierter als die Boltzmannsche ist.[2]) *Nach G. H. Darwin verschwindet nun die Dichte nach dieser Formel ebenfalls wie* r^{-2}.[3]) Eine genauere vom Verfasser durchgeführte Untersuchung (die hier zu weitläufig wäre) lehrt, daß *die Dichte stärker als* r^{-2}, *aber schwächer als jede Potenz von* $1/r$, *die größer als 2 ist, verschwindet.* Dieser Unterschied ist deshalb hier von Bedeutung, weil beim Verschwinden der Dichte wie r^{-2} das Potential wie $\ln r$ unendlich wird. Nach der Darwinschen Formel muß es *ebenfalls unendlich* werden, aber *noch langsamer als jede noch so kleine Potenz von* $\ln r$.

1) G. H. Darwin, On the mechanical conditions of a swarm of meteorites and on theories of cosmogony, London, Phil. Trans 180 A, S. 1. 1889. Ein Auszug daraus London Proc. 45. S. 3. 1888. Vgl. besonders Trans. S. 36ff.; Proc. S. 12. Ein ausführlicher Bericht findet sich bei R. Emden, Gaskugeln, S. 262ff.

2) Sie lautet:

$$\frac{\varrho}{\varrho_A} = e^{-\frac{3f(r)}{2V^2}} - \sqrt{1-\frac{A^2}{r^2}}\cdot e^{-\frac{3f(r)}{2V^2\left(1-\frac{A^2}{r^2}\right)}}.$$

A ist der Radius der Kugel des dichteren Gebildes, innerhalb dessen die Gasgesetze gelten. V ist die mittlere Geschwindigkeit des Molekel an der Oberfläche dieser Kugel. $f(r)/2$ ist die Potentialdifferenz zwischen r und A (G. H. Darwin, Trans. S. 39; R. Emden, Gaskugeln, S. 266).

3) G. H. Darwin, Trans. S. 42; Proc. S. 12.

Jedenfalls bleibt gültig, daß ein Sternsystem, in dem die Dichte auf Potenzen genau wie r^{-2} verschwindet und die Masse und die Potentialdifferenz gegen das Unendliche unendlich groß ist, sich bei beliebig kleinen mittleren Sterngeschwindigkeiten im statistischen Gleichgewicht befinden kann.

Bei dem Vergleich mit der Erfahrung ist aber noch zu beachten, daß wir ja nicht wissen, welcher Natur die Bausteine des Gebildes wären. Es könnten dies Sterne sein und wegen der Verwandtschaft mit einem kugelförmigen Sternhaufen wollen wir von jetzt an das Gebilde *Sternhaufenwelt* nennen. Die Bausteine könnten aber auch etwa Milchstraßensysteme sein.[1])

C. *So ergibt sich, daß die „Sternhaufenwelt" mit unendlicher Masse physikalisch möglich ist.* Was nun aber gegen dieses Weltbild nach der Ansicht vieler, zu denen auch der Verfasser gehört, zu sprechen scheint, das ist, daß darin ein mittleres, dichtestes Gebiet ausgezeichnet ist. Einen empirischen Grund gegen die Auszeichnung eines bestimmten Weltgebietes gibt es nun aber nicht; in einem uns bekannten Teil der Welt, im Sonnensystem, besteht ja gerade eine solche Auszeichnung eines Zentrums. Die analoge Annahme einer Zentralsonne und damit eines Mittelpunktes der Welt war einst sogar recht verbreitet. In dem obigen System müßte es aber nicht einmal eine derartige Zentralsonne geben, sondern bloß die geometrische Auszeichnung eines mittleren Gebietes, analog wie in den regelmäßigen Sternhaufen und den Spiralnebeln.

Da wir nicht wissen, aus was für Bausteinen, etwa Milchstraßensystemen, diese Welt bestünde, so gibt es keinen *empirischen* Grund, der gegen sie spräche. Nach R. Bach a. a. O. steht die Existenz eines Mittelpunktes der Welt mit der Relativität des Raumes in Widerspruch. Soweit aber diese erkenntnistheoretisch sich von selbst versteht, besteht sie bloß darin, daß sich kein Koordinatensystem absolut, ohne

1) Dann wäre es auch möglich (allerdings *nicht* bei gleichmäßiger Energieverteilung auf die Freiheitsgrade), daß diese in bezug auf den Mittelpunkt der Gesamtwelt viel größere Geschwindigkeiten haben als die Sterne in ihnen. Die Spiralnebel haben anscheinend (wenn man ihre sehr große spektrale Verschiebung, vorzugsweise Rotverschiebung, nicht anders deutet) viel größere Geschwindigkeiten als die Sterne.

Bezug auf den materiellen Weltinhalt festlegen läßt. Daß aber durch diesen selbst nicht bestimmte Orte ausgezeichnet seien, das ist keineswegs evident, wenn es auch eine uns selbst zusagende Annahme ist.[1])

Daß wir aber unsere Abneigung gegen die Auszeichnung eines Gebietes in der Welt nicht begründen können, ist natürlich kein Beweis, daß wir nicht damit im Rechte seien.[2])

Es würde tief in die Erkenntnistheorie hineinführen, wollten wir dies weiter verfolgen. Es muß uns hier genügen, daß die Voraussetzung, es gebe kein ausgezeichnetes Gebiet im Kosmos, eine unbeweisbare Annahme unsererseits ist. Da wir nun aber einmal diese Vermutung haben und da diese für viele von uns so intensiv ist, daß sie eine gegenteilige Annahme nicht einmal in Erwägung ziehen wollen, so ist es gewiß von Interesse, zu untersuchen, ob es nicht möglich sei, die vier Voraussetzungen auch noch mit der fünften zu verbinden, die eben durch die erörterte Vermutung ausgesprochen wird.

Wir werden nunmehr zeigen, daß es bereits ein kosmologisches System gibt, auf Grund dessen sich die schon erfüllten Bedingungen auch noch mit der Nichtexistenz eines Mittelpunktes der Welt (unserer fünften Voraussetzung) verbinden lassen. Das betreffende System wurde von E. E. Fournier d'Albe in seinem Buche: Two new Worlds[3]) entwickelt. Das genannte Buch enthält manche gewagte Spekulationen und dies ist wohl ein Grund, weshalb auch das darin u. E. enthaltene Wertvolle nicht die gebührende Beachtung gefunden hat. Obwohl sich C. V. L. Charlier in einer Abhandlung[4]) für einen wesentlichen Teil der Fournier-

1) Wir werden im zweiten Teile auf eine analoge Unterscheidung bei Besprechung des Relativitätsprinzips der Bewegung noch zurückkommen.

2) Apriorische Evidenz kommt freilich dem Urteil, das jene Auszeichnung ausschließt, nicht zu, aber unsere Erkenntnis beruht ja vielfach auf letzten Voraussetzungen, die sich nicht beweisen lassen, die aber auch nicht absolute Evidenz beanspruchen können, wie vor allem die oberste Voraussetzung der Regelmäßigkeit der Wirklichkeit, auf der alle unsere Induktionsschlüsse beruhen.

3) E. E. Fournier d'Albe, Two new Worlds, London 1907, auch deutsch übersetzt von M. Iklé, „Zwei neue Welten", Leipzig 1909.

4) C. V. L. Charlier, „Wie eine unendliche Welt aufgebaut sein kann". Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 4. Nr. 24. 1908.

d'Albeschen Gedanken eingesetzt und daran eigene Berechnungen geknüpft hat, so ist doch dieser Gesichtspunkt in den kosmologischen Untersuchungen der Folgezeit im allgemeinen nicht berücksichtigt worden.

Wir wollen hier die Grundgedanken Fournier d'Albes in unserem Sinne, ohne strenge Anlehnung an seine eigene Darstellung, entwickeln.

Die Annahme, daß unser Milchstraßensystem eines unter vielen seinesgleichen sei, ist weit verbreitet und es wird auch vielfach für wahrscheinlich gehalten, daß die von uns gesehenen Spiralnebel andere derartige Systeme seien. Wir hätten dann also in der astronomischen Welt eine solche Gliederung der Materie vor uns, daß ein oder zwei oder mehr etwa gleich große Fixsterne und mehrere kleinere Körper je ein System von der Art unseres Sonnensystems bilden und daß dann eine sehr große Zahl solcher Systeme sich zu Systemen höherer Ordnung von spiraliger oder anderer Form zusammenfügen, wobei noch innerhalb dieser Systeme Zusammenballungen zu lockeren oder dichteren Sternhaufen bestehen. Innerhalb der einzelnen dem Sonnensysteme analogen Systeme sind die Abstände der einzelnen Körper (Sonnen, Planeten) groß im Vergleich zu deren Dimensionen. Ebenso sind wieder die durchschnittlichen Abstände der Sonnensysteme groß im Vergleich zu deren Ausdehnung und gar im Vergleich zur Ausdehnung der einzelnen Fixsterne. Die Abstände der einzelnen „galaktischen" Systeme sind aber wieder von einer höheren Größenordnung als deren eigene Dimensionen. Wir finden danach also in der empirisch erforschten astronomischen Welt *drei* (oder mehr) Stufen von Systemen, die alle dadurch charakterisiert sind, daß die Abstände der sie zusammensetzenden Gebilde groß im Vergleich zu deren Ausdehnung sind, so daß der Raum innerhalb jedes Systems mehr vergleichsweise „Leeres" enthält (das eventuell mit einer Materie anderer Art, etwa mit Strahlungsenergie erfüllt ist) als dichter erfülltes Gebiet. Die Materie ist also innerhalb jedes Systems und ebenso in der Mannigfaltigkeit der galaktischen Systeme in einzelne „Molekel" zusammengeballt.

So verhält es sich in der makroskopischen Welt und ganz analog verhält es sich bekanntlich im kleinen. Wenn auch nicht in den festen und flüssigen Körpern, so doch in den Gasen

sind die Abstände der Molekel und Atome groß im Vergleich zu deren Ausdehnung, und die Atome selbst bestehen ja aus den Kernen und Elektronen, oder vielleicht alle aus Wasserstoffkernen und Elektronen, deren Abstände groß im Vergleich zu ihrer Ausdehnung sind. Man vergleicht ja die Atomsysteme trotz der wesentlichen Unterschiede vielfach mit Planetensystemen.

Indem Fournier d'Albe diese durch die empirische Wissenschaft erforschten Verhältnisse überdachte, gelangte er zu der Induktion, daß diese in mehreren Stufen uns bekannte Gliederung der Materie auf einem weit allgemeineren Gesetze beruhe. Indem er (stillschweigend) die gewöhnliche Annahme eines euklidischen Raumes zugrunde legte, zu dessen Wesen es gehört, im kleinen und großen gleichartig zu sein, gelangte er also zu der Hypothese, daß jene Gliederung der Materie im großen und kleinen unbegrenzt weitergehe, daß also immer eine größere Zahl von Systemen in Abständen, die im Vergleich zu deren Ausdehnung groß sind, ein System der nächsthöheren Ordnung bilden, oder andererseits, daß jedes System aus Systemen niedererer Ordnung zusammengesetzt sei, deren Größe klein im Verhältnis zu ihren Abständen sei.

Die daran sich anschließenden Spekulationen Fournier d'Albes sowie auch die Annahme einer Fortsetzung der Materiegliederung ins kleine über die „Urkerne" und Elektronen hinaus, brauchen uns hier nicht zu kümmern. Jedenfalls sind die Atomsysteme, die durch elektromagnetische Kräfte zusammengehalten werden, schon dadurch dem Planetensysteme nicht gleichartig, selbst wenn man von der Fournier d'Albe 1907 noch nicht bekannten Anwendung des Quantenprinzips auf die Atomsysteme absieht.

Hier kommt für uns nur die Anwendung des Fournier d'Albeschen Gedankens (der übrigens schon weit früher zu finden ist) auf das kosmologische Problem, also auf die Welt im großen, an. Auch Charlier zog in der zitierten Abhandlung bloß die Hierarchie der Systeme vom Fixstern *aufwärts* in Betracht. Da jedes System in bezug auf das nächsthöhere wie ein Molekel ist, so wollen wir die angenommene Gliederung, gleichgültig, ob sie bloß nach oben oder auch nach unten unbegrenzt ist, *Molekularhierarchie* nennen.

Es gehört zum Wesen der von Fournier d'Albe und

Charlier betrachteten Materiegliederung, daß die Systeme, von je höherer Ordnung sie sind, um so geringere mittlere Dichte haben, da ja die Abstände der jedes System aufbauenden nächst niederen Systeme groß im Vergleich zu diesen ist. Dies führt dazu, daß die mittlere Dichte der umfassenderen Systeme unter jede vorgegebene bestimmte endliche Größe sinkt und daß daher nach dem Obigen die mittlere Weltdichte Null ist. Dies ergibt die Möglichkeit, im Fournier d'Albeschen Systeme die Einwände gegen eine unendliche Welt zu entkräften. Charlier behandelt in seiner Abhandlung drei „Kriterien", die in befriedigender Weise erfüllt sein sollen, das „Olberssche Kriterium", daß die Helligkeit des Lichtes nicht unendlich werde, das analoge „Seeligersche Kriterium" in bezug auf die Gravitation und das „Geschwindigkeitskriterium", daß bei Hineinstürzen von Körpern aus dem Unendlichen in die einzelnen Systeme die kinetische Energie endlich bleibe.

Was das Olberssche Problem betrifft, so gibt es bekanntlich dafür noch eine andere Lösung, nämlich die Annahme, daß der überwiegende Teil der Weltmaterie nicht leuchtend sei; was aber die Gravitation betrifft, so läßt sich diese, wenigstens nach der Newtonschen Theorie, nicht absorbieren, so daß hier außer der Lösung, deren notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung das Verschwinden der Weltdichte ist, bloß noch die Möglichkeit eines Gleichgewichtes der Resultierenden verschiedener Richtung denkbar wäre.[1]) Wenn man jedoch die Resultierenden in einer Richtung bestimmt, wie dies Charlier in seiner Abhandlung tut, dann muß das Problem für die Gravitation ganz analog wie für das Licht bei fehlender Absorption sein, da die Kräfte in gleicher Abhängigkeit von der Entfernung stehen, wie die Helligkeiten und *in einer Richtung* sich auch in gleicher Weise summieren. Für das Seeligersche Kriterium gelangt nun Charlier zu einem Ergebnis, das sich durch eine vereinfachende Umformung seines Resultats so darstellen läßt, daß danach *die Masse der einzelnen Systeme langsamer als mit dem Quadrate ihres Radius wachsen, ihre Dichte also stärker als proportional ihrem Radius abnehmen müsse.*[2]) Für das Olberssche Kriterium gelangt

1) Für diese Möglichkeit vgl. R. Bach, a. a. O.

2) Dies stimmt mit Seeligers bereits zitiertem Ergebnis über das Verschwinden der Dichte im Unendlichen wie r^{-1} überein.

Charlier zu einem anderen Ergebnis. Wenn man jedoch an Stelle einer Formel Charliers (der Formel 5 seiner Arbeit) einen anderen Ansatz macht, so ergibt die Rechnung für das Olberssche Kriterium das gleiche Resultat wie für das Seeligersche.[1])

Für das Geschwindigkeitskriterium gelangt Charlier zu einem Resultat, das sich (ebenfalls durch eine Umformung seines Ergebnisses) so formulieren läßt, daß danach *die Massen der Systeme höchstens ihren Radien direkt, ihre Dichten also mindestens den Quadraten ihrer Radien umgekehrt proportional sein müssen.* Dies verlangt eine stärkere Konvergenz der Dichte als das Seeligersche und das Olberssche Kriterium.

---

1) Bei Charlier bedeuten $\varrho_1, \varrho_2 \ldots \varrho_i$ usw. die Radien von Kugeln, in denen durchschnittlich ein Fixstern, eine Milchstraße (ein System 1. Ordnung) usw. vorkommt (natürlich innerhalb eines Systems nächst höherer Ordnung); h_{i+1} die Helligkeit eines Systems der $i$ten Ordnung im Abstand ϱ_{i+1}, H_i die Gesamthelligkeit des Systems $i$ter Ordnung, zu dem unsere Sonne und unsere Milchstraße gehört, von der Erde gesehen. Charlier stellt nun die Gleichungen auf:

$$h_2 = H_1 \frac{\varrho_1^2}{\varrho_2^2} \quad \text{bzw.} \quad h_{i+1} = H_i \frac{\varrho_1^2}{\varrho_{i+1}^2} .$$

Nun würde aber die erste Beziehung (für die Helligkeit eines anderen Milchstraßensystems im Abstande ϱ_2) nur dann gelten, wenn die Milchstraße sich durchschnittlich in der Entfernung ϱ_1 befände. Ihr durchschnittlicher Abstand ist aber viel größer. Doch läßt sich auf andere Weise ein Ansatz für h_2 bzw. h_i gewinnen. Nach der Bezeichnungsweise Charliers bilden N_1 Sterne eine Milchstraße oder ein System 1. Ordnung, N_i Systeme $(i-1)$ter Ordnung ein System $i$ter Ordnung. Die fremde Milchstraße in der Entfernung ϱ_2 besteht also aus N_1 Fixsternen, deren Helligkeit in der Entfernung ϱ_1 h_1 wäre. Da (wie sich genauer später ergibt) die Ausdehnung der Milchstraße sehr klein gegen ϱ_2 ist, so können wir die Entfernung aller ihrer Sterne gleich ϱ_2 setzen. Damit wird

$$h_2 = N_1 h_1 \frac{\varrho_1^2}{\varrho_2^2}, \qquad h_3 = N_2 h_2 \frac{\varrho_2^2}{\varrho_3^2},$$

also

$$h_i = h_1 \frac{\varrho_1^2}{\varrho_i^2} N_1 N_2 \ldots N_{i-1} .$$

Mit Benutzung der Formel Charliers $H_i = 3h_i \sqrt[2]{N_i}$ führt eine einfache Rechnung zu einem Resultat für das Olberssche Kriterium, das mit dem von Charlier für das Seeligersche Kriterium abgeleiteten vollkommen übereinstimmt. — Die im Texte gegebene, bei Charlier selbst in dieser Form nicht ausgesprochene Fassung seiner Resultate ergibt sich aus Formeln S. 9 und 13 in Charliers Arbeit.

In Charliers Formeln wird die angegebene Grenze noch zur Erfüllung des Geschwindigkeitskriteriums als zulässig angesehen. Wie wir schon bei der Betrachtung der Sternhaufenwelt gesehen haben, wird jedoch die Potentialdifferenz gegen das Unendliche nur dann endlich, wenn $\int \frac{M_r}{r^2} dr$ endlich bleibt, wenn also die in Kugeln um den Mittelpunkt enthaltenen Massen *langsamer* als die Radien der Kugeln wachsen. Das „Geschwindigkeitskriterium" verlangt das gleiche für die Massen und Radien der molekularhierarchischen Systeme.[1])

---

1) Charlier nimmt in seiner Formel (12) an, daß das halbe Geschwindigkeitsquadrat eines aus dem Unendlichen mit der Anfangsgeschwindigkeit Null an die Grenze des Systems $i$ter Ordnung gelangenden Körpers $k^2 \frac{M_i}{R_i}$ sei oder daß dort diese Potentialdifferenz gegenüber dem Unendlichen herrsche. In der Sternhaufenwelt gilt nun für die Potentialdifferenz gegenüber dem Unendlichen in der Entfernung r_i

$$k^2 \frac{M_{r_i}}{r_i} + k^2 \int_{r_i}^{\infty} \frac{d M_r}{r} = k^2 \int_{r_i}^{\infty} \frac{M_r}{r^2} .$$

Wenn wir in der molekularhierarchischen Welt die Massen einer unendlichen Reihe zueinander konzentrischer Systeme M_n (mit Ausnahme der Masse des nächstniederen zu betrachtenden Systems) auf konzentrische Kugelschalen mit den Radien der Systeme R_n bringen, dann ist die Potentialdifferenz gegenüber dem Unendlichen an der Grenze des Systems S_i (vorausgesetzt, daß wir uns nicht in der Nähe eines Systems $i-1$ter Ordnung befinden):

$$k^2 \frac{M_i}{R_i} + k^2 \sum_i^{\infty} \frac{M_{n+1} - M_n}{R_{n+1}} .$$

In Wirklichkeit ist sie bei konzentrischen Systemen gewiß *größer*, da wir bei der Betrachtung die Massen der Schalen, die den Punkt umgeben, auf *größere* R gebracht haben als sie tatsächlich besitzen. Da M_n klein gegen M_{n+1} ist, so ist der gefundene Ausdruck von

$$k^2 \sum_i^{\infty} \frac{M_n}{R_n}$$

nicht sehr verschieden. Die genauere Bestimmung verlangt Voraussetzungen über die Dichteverteilung innerhalb der Systeme, es läßt sich jedoch erkennen, daß

$$k^2 \frac{M_i}{R_i} + k_2 \sum_i^{\infty} \frac{M_{n+1} - M_n}{R_n}$$

einen zu großen Wert ergibt, denn dabei denken wir uns die Massen auf zu kleine Radien gebracht. Es ergibt sich (da natürlich M_{n+1}/M_n nicht gegen

Bei Besprechung der Sternhaufenwelt erklärten wir, daß die *Erfüllung des Geschwindigkeitskriteriums nicht notwendig* ist. Das gilt auch für die molekularhierarchische Welt. Bei dieser ist es besonders leicht begreiflich, daß wir trotz großer Potentialdifferenzen keine Körper mit großen Geschwindigkeiten beobachten. Es kann gewiß einzelne wenige Körper von der Größenordnung von Sternen in den Zwischenräumen der Systeme $n$ter Ordnung geben, so wie es Gasmolekel in den interstellaren Räumen gibt. Aber selbst wenn ein derartiger Körper in ein System $n$ter Ordnung eindringt, so ist die Wahrscheinlichkeit überwiegend, daß er es passiert, ohne in ein

---

1 konvergiert), daß für die Erfüllung des Geschwindigkeitskriteriums ein *stärkeres* Wachsen der Radien als der Massen der Systeme notwendig ist. Wenn M_{n+1}/M_n nicht über alle Grenzen wächst, dann folgt aus unserer oberen Schranke, daß das Verschwinden von $\lim_{n=\infty} \frac{M_n}{R_n}$ wie eine noch so kleine negative Potenz auch hinreichend ist.

Wie wir später sehen werden, gibt es höchstens eine einzige unendliche Reihe zueinander konzentrischer Systeme, in der überwiegenden Mannigfaltigkeit der möglichen molekularhierarchischen Welten aber überhaupt keine. Wenn wir nun andererseits annehmen, daß das System $i$ter Ordnung sich an der Grenze des Systems $i+1$ter Ordnung befinde, dieses ebenso in bezug auf das System $i+2$ter Ordnung usw. bis zur $m$ten Ordnung, dann können wir uns die Massen der Systeme $i$ter bis $m$ter Ordnung (immer mit Ausnahme der Massen der nächstniederen Systeme) auf Punkte konzentriert denken und die durch sie bewirkte Potentialsumme an der Oberfläche des Systems $i$ter Ordnung ist mit großer Annäherung:

$$k_3 \frac{M_i}{R_i} + k^2 \sum_i^{m-1} \frac{M_{n+1} - M_n}{R_{n+1}} .$$

Wenn wir uns Systeme $i$ter Ordnung denken, die bis zu einer immer höheren Ordnung m am Rande liegen, dann nähert sich an ihrer Oberfläche das Gesamtpotential immer mehr dem Ausdruck:

$$k^2 \frac{M_i}{R_i} + k^2 \sum_i^{\infty} \frac{M_{n+1} - M_n}{R_{n+1}} ,$$

den wir schon als untere Schranke für konzentrische Systeme gefunden haben. Nun muß aber m in jedem einzelnen Falle eine endliche Zahl sein, es kann keine Systeme geben, die (wie wir kurz sagen) Randsysteme unendlichen Grades wären. Wenn die Systeme aber nicht Randsysteme sind, dann wird die Potentialsumme größer. Wir können daher mit voller Allgemeinheit aussagen, daß das Potential an der Oberfläche *jedes* Systems $i$ter Ordnung *größer* ist als der soeben angegebene Ausdruck.

System $n-1$ter Ordnung oder gar in ein System erster Ordnung (Milchstraßensystem) einzudringen.

Das Problem der *Geschwindigkeiten* hineinstürzender Körper und das der *Verödung* sind einander koordiniert. Bei dem ersten fürchtet man, daß infolge zu *großer* Potentialdifferenzen zu viel Körper mit großer Geschwindigkeit eindringen, bei dem zweiten, daß solche infoge zu *kleiner* Potentialdifferenzen *entfliehen*.

Wir haben gesehen, wie in dem kugelsymmetrischen System (der Sternhaufenwelt) aus der Theorie der isothermen Gaskugel und noch genauer aus den Berechnungen G. H. Darwins folgt, daß bei Verschwinden der Dichte wie r^{-2} (auf Potenzen genau) die aus irgendeiner Kugel um den Mittelpunkt herausgehenden und in sie eindringenden Körper einander das Gleichgewicht halten können. Dabei wird das Potential nach der Theorie des idealen Gases wie $\ln r$, nach der Formel Darwins noch langsamer unendlich. Wenn aber in einer unendlichen Gaskugel die Dichte mit einer kleineren Potenz von $1/r$ als mit der zweiten verschwindet, dann müssen, damit (für den Anfangszustand) mechanisches Gleichgewicht herrscht, die Temperaturen mit dem Radius schließlich über alle Grenzen wachsen. Dies würde bald eine Invasion des Mittelgebiets durch Molekel mit großen Geschwindigkeiten zur Folge haben. Wenn andererseits die Dichte mit einer größeren Potenz als r^{-2} verschwindet, dann findet (wenn nicht besondere Anfangsbedingungen für die Molekelgeschwindigkeiten vorliegen) nach und nach Verödung statt.

In der molekularhierarchischen Welt sind die Verhältnisse freilich komplizierter, aus den Potentialberechnungen in der voranstehenden Anmerkung ergibt sich jedoch, daß das *Verschwinden der Dichte wie* r^{-2} in der molekularhierarchischen Welt *dieselbe Bedeutung als Grenze für das Unendlichwerden des Potentials* besitzt wie in der Sternhaufenwelt. Bei dem Problem der aus großen Entfernungen hereinstürzenden und in solche heraustretenden Körper ist aber der Gang der Potentialfunktion entscheidend, wobei es für das Gleichgewicht auf ein sehr langsames Unendlichwerden des Potentials ankommt. Es ist danach also wohl anzunehmen, daß, wenn in der molekularhierarchischen Gesamtwelt die Dichte (auf Potenzen genau) *wie* r^{-2} *verschwindet*, daß dann auch für jedes

einzelne System $n$ter Ordnung die aus sehr großen Entfernungen eindringenden und in solche entfliehenden Körper einander das *Gleichgewicht halten können*.

Wenn die Dichte wie r^{-2} verschwindet, dann heißt das, daß die *Massen* mit wachsender Ordnung der Systeme mit immer größerer Annäherung *proportional den linearen Dimensionen* dieser Systeme wachsen müssen.[1]) Dann ist die Geschwindigkeit, die notwendig ist, um einen Körper aus der Anziehungssphäre eines Systems zu bringen, für alle Systeme dieselbe. Damit die einzelnen Systeme (etwa als Gaskugeln) bei verschiedenem Größenmaßstab existieren können, müssen die Geschwindigkeitsquadrate ihrer nächst niederen Bausteine (die Geschwindigkeiten bezogen auf den Schwerpunkt des Systems) proportional zu M/r sein.[2]) Es folgt daraus, daß bei Proportionalität von M und r die *Geschwindigkeiten* der Systeme $n-1$ Ordnung in bezug auf den Schwerpunkt des Systems $n$ter Ordnung für alle n von der *gleichen Größenordnung* sein müssen. Danach würden also *Längen*, *Zeiten* und *Massen* in den einzelnen Systemen verschiedener Ordnung in *gleichem Verhältnisse* zueinander stehen. Das Gleichbleiben der relativen Geschwindigkeiten oder das proportionale Wachsen der Längen und Zeiten ist auch aus allgemeinen Gründen durch den ganzen Charakter der molekularhierarchischen Welt oder durch den derselben zugrunde liegenden Gedanken der *Relativität der Größe* (in der vierdimensionalen Welt) nahegelegt.[3])

1) Damit die Helligkeiten und Anziehungskräfte endlich bleiben, müssen die Massen, wie wir gesehen haben, bloß schwächer als M^2 wachsen und die Dichten stärker als r^{-1} abnehmen.

2) Vgl. R. Emden, Gaskugeln, S. 258, die Anmerkung zur Tabelle. Bei Fournier d'Albe finden sich viele Betrachtungen über Dimensionen von ähnlichen Systemen verschiedener Größe.

3) Fournier d'Albe denkt sich die molekularhierarchische Welt in der gleichen Weise. Er erkennt, daß zur Ermöglichung der Proportionalität der Längen und Zeiten auch die Massen der Systeme in dem gleichen Verhältnisse wachsen müssen. (E. E. Fournier d'Albe, Zwei neue Welten, S. 130, 153, 164, 197 der deutschen Ausgabe. Die englische war mir nicht zugänglich.) Fournier d'Albe hat jedoch ebenso wie später Charlier die Ansicht, daß eine solche Abnahme der Dichten zur Erfüllung des „Geschwindigkeitskriteriums" ausreichend sei, indem er ebenfalls bei der Potentialbestimmung die umgebenden größeren Systeme nicht in Betracht zieht.

In dieser Weise denken wir uns also die molekularhierarchische Welt aufgebaut. In einer solchen Welt sind die Einwände wegen Unendlichwerdens des Lichtes, der Anziehungskraft, der Geschwindigkeiten und der Verödungseinwand hinfällig. Wenn man freilich die Forderung statistischen Gleichgewichts stellt, dann ergeben sich Schwierigkeiten, die sich wohl kaum überwinden lassen.[1]) Eine isotherme, im Gleichgewicht befindliche Gaskugel mit endlicher Masse ist überhaupt nicht möglich. Endliche Gaskugeln können nur existieren, wenn in ihnen Temperaturunterschiede herrschen, die sich auszugleichen streben und die sich bloß bei fortschreitender Kontraktion der Gaskugel — solange diese möglich ist — erhalten. Daher können die einzelnen endlichen Systeme, wenn sie Gaskugeln analog sind, nicht unendlich lange existieren. Ferner kann man leicht sehen, daß nach unserer Hypothese, daß die Geschwindigkeiten jedes Systems in bezug auf das nächst höhere von der gleichen Größenordnung sind, Gleichverteilung der kinetischen Energie auf die Freiheitsgrade *nicht* besteht. Die Annahme der Gleichheit der relativen Geschwindigkeiten folgte aber aus der Annahme der Proportionalität von r und M bzw. aus dem Verschwinden der Dichte wie r^{-2}, die wieder notwendig zu sein scheint, damit die aus großen Entfernungen eindringenden und in diese entfliehenden Körper einander das Gleichgewicht halten. Gegen die Schwierigkeit wegen der Gleichverteilung ließe sich vorbringen, daß die einzelnen Systeme wie *ein*atomoge Gase zu behandeln seien und daß im System n ter Ordnung bloß die Systeme $n-1$ ter Ordnung untereinander Energie austauschen, ohne daß ein Austausch mit den Systemem $n-2$ter Ordnung besteht. So behandelt G. H. Darwin die Meteoritenschwärme, Poincaré das Milchstraßensystem wie ein einatomiges Gas.[2]) Eine der-

1) Wenn Zusammenstöße genügend selten (im Vergleich zu den planetarischen Umlaufszeiten) sind, dann ist natürlich mechanisches Gleichgewicht wie im Planetensystem möglich. Aber solange auch (im Verhältnis zu den Umlaufszeiten) das Gleichgewicht im Sonnensystem dauert, für ewige Zeiten kann es nach den mechanisch-thermodynamischen Prinzipien bekanntlich nicht dauern. Durch Zusammenstöße mit Meteoriten, durch Gezeitenwirkungen usw. muß schließlich doch die kinetische Energie der Planetenbewegung der Zerstreuung anheimfallen.

2) Vgl. G. H. Darwin, Trans. a. a. O.; H. Poincaré, Leçons sur les hypotheses cosmogoniques, Paris 1911, S. 261.

artige Auffassung kann nun sicherlich für sehr lange Zeiten (relativ zu anderen Prozessen im betrachteten System) richtig sein, aber für unendlich lange Zeiten nicht. Für diese müßte man nach statistischen Prinzipien wohl doch Äquipartition der kinetischen Energie fordern. Wenn wir uns aber diese Bedingung erfüllt denken (die Geschwindigkeiten der verglichenen Systeme auf den Schwerpunkt eines ihnen übergeordneten von viel höherer Ordnung bezogen), dann müssen die relativen Geschwindigkeiten in den höheren Systemen sehr schnell immer kleiner werden. Die Massen müßten dann, damit auch nur zeitweilige Stabilität möglich ist, langsamer als die Radien wachsen, so daß die Potentialdifferenzen endlich blieben, was Verödung ins Unendliche ermöglichte.

Während wir oben gesehen haben, daß eine Sternhaufenwelt mit unendlicher Masse im statistischen Gleichgewicht möglich ist (allerdings nur, wenn man die Sterne als Atome im strengen Sinne ansieht), ergibt sich aus dem Dargelegten wohl mit Sicherheit, daß eine *molekularhierarchische Welt im statistischen Gleichgewicht unmöglich ist.* Wie wir schon erwähnten, scheint uns jedoch, daß damit ein kosmologisches System keineswegs gerichtet ist.[1])

Wenn alles Geschehen ausschließlich entsprechend den

1) Auf Grund statistischer Voraussetzungen ist eine große Welt mit geordneten Bewegungen und wachsender Entropie, wie wir sie kennen, etwas ganz Unwahrscheinliches. Wenn sie schon existiert, kann sie danach (wenn man einen Fall mit unendlich kleiner Wahrscheinlichkeit als ausgeschlossen ansieht) ebensowenig wie nach der klassischen Thermodynamik dauernden Bestand haben und wäre in einer räumlich und zeitlich unendlichen Welt nur als unvorstellbar seltener Ausnahmsfall in der im großen im Zustande des „Wärmetodes" befindlichen Raum- und Zeitgesamtheit zu erwarten. Eine Welt, wie wir sie kennen und wie sie in der *Erfahrung*, von der wir ausgehen müssen, gegeben ist, könnte danach also nicht eine unendliche Raum- und Zeitgesamtheit erfüllen. Wenn wir also unter einem Kosmos (im Gegensatz zum Chaos) eine derartige Welt verstehen, dann folgt aus statistischen Prinzipien die räumliche und zeitliche Endlichkeit des Kosmos, in dem wir uns befinden, mag er Teil eines größeren räumlich-zeitlichen Chaos sein oder nicht. Ist also unser Kosmos räumlich und zeitlich unendlich oder mit anderen Worten ist eine räumlich-zeitlich unendliche Welt analog unserer Erfahrung, dann ergibt sich, daß hier etwas statistisch-mechanisch nicht Erklärbares vorliegen müßte. Daraus folgt aber unseres Erachtens nicht, daß dies unmöglich ist. Es scheint uns vielmehr, daß die Statistik nicht alles in der Natur erklären kann. Es ist hier nicht der Ort, dies weiter zu verfolgen.

statistisch-mechanischen Prinzipien verläuft, dann ist allerdings die Wahrscheinlichkeit unendlich klein, daß eine molekularhierarchische Welt existiert, es ergibt sich aber auch nach diesen Prinzipien, daß, *wenn* sie einmal existierte, sie sich *als solche erhalten* würde. Wie die Sternhaufenwelt, wie wir gesehen haben, in jedem Falle Sternhaufenwelt bleibt, so bleibt die molekularhierarchische Materieverteilung stets eine molekularhierarchische Materieverteilung. Daß sie niemals in eine gleichmäßige Verteilung übergehen kann, ergibt sich aus den gleichen Gründen wie dort schon aus der Unmöglichkeit des Endzustandes (Dichte Null, Masse unendlich). Wenn nun die molekularhierarchische Welt so gebaut ist, daß die relativen Geschwindigkeiten in den Systemen mit wachsender Größe gleich bleiben oder sogar abnehmen, dann folgt, daß alle ähnlichen Prozesse in den Systemen mit wachsender Größe in gleichem oder größerem Maße wachsende Zeit beanspruchen. Es wäre also, wenn alle Systeme nach endlicher Zeit zerfallen, dieser Prozeß zu jeder Zeit erst zu einer bestimmten Ordnung vorgedrungen und daher würde die molekularhierarchische Materieverteilung selbst *niemals* aufhören. Es würden dann Prozesse, wie wir sie empirisch kennen und deren Wesen das beständige Wachsen der Entropie ist, in der Zukunft immer — wenn auch in immer wachsendem Größen- und Zeitmaßstabe — fortschreiten.

D. In der molekularhierarchischen Welt sind jedenfalls von unseren anfänglichen Voraussetzungen 1, 2, 4 erfüllt. Was die Voraussetzung 3, die lückenlose Raumerfüllung, anlangt, so läßt sich diese leicht ohne Umstürzung der anderen Voraussetzungen sowie der soeben angestellten Überlegungen verwirklichen, wenn man annimmt, daß in jedem Systeme die Zwischenräume zwischen den nächstniederen Systemen kontinuierlich von einer derart dünnen Materie erfüllt sind, daß dadurch sowohl die Masse als auch die mittlere Dichte ganz unwesentlich verändert wird. Als feine „Materie", die die Zwischenräume zwischen den Systemen erfüllt, kommt vor allem die Strahlungsenergie in Betracht.[1])

1) Am einfachsten ist es, wenn die Masse der „Zwischenmaterie" in jedem Systeme der groben Materie desselben proportional ist. Für die Strahlungsenergie ist jene Annahme durchschnittlich erfüllt, denn

Durch das molekularhierarchische System sind also, ebenso wie durch das schon vorher betrachtete „Sternhaufensystem" die Voraussetzungen 1—4 erfüllt. Es fragt sich nun, ob auch die Voraussetzung 5, das Fehlen eines ausgezeichneten Mittelgebietes, erfüllt ist. J. Lense führt die Charliersche Welt als ein Beispiel für den zweiten Fall der R. Bachschen Einteilung an, wonach „außerhalb einer Kugel von genügend großem Radius nur noch ein unendlich kleiner Bruchteil aller Massen vorhanden ist."[1]) Da in einem solchen System, wie R. Bach in der von Lense referierten Arbeit richtig bemerkt, die Welt einen Mittelpunkt haben müßte, so bezieht dies Lense auch auf die Charliersche Welt. In dieser ist jedoch (wie wir gesehen haben und J. Lense, a. a. O. weiter unten ebenfalls erwähnt) die Gesamtmasse der Welt unendlich, die innerhalb jeder noch so großen Kugel enthaltene Masse aber sicherlich endlich. Was aber die Folgerung betrifft, daß die Charliersche Welt einen Mittelpunkt haben müsse (wie ihn ja die Sternhaufenwelt offenbar besitzt), so erfordert die Untersuchung dieses Problems eine etwas eingehendere Behandlung.

Jedenfalls gibt es nach Fournier d'Albe und Charlier keine derartig hervorstechende Auszeichnung eines Mittelpunktes wie in der „Sternhaufenwelt". Es gibt nicht bloß außerhalb jeder noch so großen endlichen Kugel Fixsterne, sondern auch solche relativ dichte Anhäufungen von Fixsternen, die die Milchstraßensysteme bilden. Dasselbe gilt aber auch für die Systeme beliebig hoher Ordnung. Das Universum erscheint also im molekularhierarchischen Systeme überall im wesentlichen gleichartig. Dies würde einen leicht dazu führen, ohne weiteres die Existenz eines ausgezeichneten Gebietes in dieser Welt zu bestreiten. Dennoch gibt es aber einen Sinn, in dem man von einem Mittelgebiet sprechen kann und in dem eine molekularhierarchische Welt ein Mittel-

---

die in einem Gebiet enthaltene Größe derselben ist offenbar der Menge der darin enthaltenen strahlenden Sterne proportional (da von außen nach den früheren Betrachtungen in ein System bei genügender Dichtekonvergenz pro Volumseinheit ein zu vernachlässigender Bruchteil einstrahlt) und diese Menge kann man als einen konstanten Bruchteil aller Sterne betrachten.

1) J. Lense, Naturwissenschaften 6. S. 663. 1918.

gebiet *haben kann*, aber — wie wir zeigen werden — *nicht haben muß*.

Was zunächst die Frage nach einem exakten Mittelpunkt betrifft, so würde ein solcher vorliegen, wenn es einen Sinn hätte, der unendlichen Gesamtwelt einen Schwerpunkt zuzuschreiben. Dies wäre dann möglich, wenn für eine unendliche Folge von ineinander enthaltenen Systemen immer höherer Ordnung die entsprechende Folge der Schwerpunkte einen Limes hätte.[1]) Aber auch wenn dies nicht der Fall ist, sondern wenn es bloß ein begrenztes *Gebiet* gibt, in dem schließlich von irgendeinem Schwerpunkte an alle folgenden Schwerpunkte verbleiben, liegt die Auszeichnung eines Mittelgebietes der Welt vor.[2]) Wenn man will, kann man dann in dem Mittelgebiet auch einen Punkt irgendwie als Mittelpunkt auszeichnen, etwa seinen geometrischen Schwerpunkt.

Wir wollen nunmehr zeigen, daß es sowohl molekularhierarchische Systeme geben kann, für die es einen Limes der Schwerpunktsfolgen, kurz einen Schwerpunkt der ganzen Welt gibt oder für die die Schwerpunkte wenigstens schließlich in einem begrenzten Gebiete bleiben, als auch, daß es Systeme geben kann, für die dies nicht der Fall ist. Dazu ist es vorteilhaft, sich einer Schematisierung zu bedienen, deren Urheber Fournier d'Albe selbst ist. Man denke sich jedes nächsthöhere System aus sieben Systemen der nächst niederen Ordnung in der Form eines Oktaëders aufgebaut, so daß ein System im Mittelpunkt des Oktaëders und sechs andere an seinen Ecken zu denken sind. Für die Darstellung in der Ebene genügt es, einen der quadratischen Symmetrieschnitte des Oktaëders zu betrachten, in dem *fünf* Systeme in der Form angeordnet sind, die sich auf der Würfelfläche mit fünf Augen befindet und die bei den Römern *quincunx* hieß. Nach dem Schema der Quincunx denken wir uns also die Systeme in der Ebene aufgebaut. Jede Quincunx bildet eines der fünf Elemente der nächsthöheren Quincunx.

Wir können nun leicht ein molekularhierarchisches System

---

1) Offenbar müßte dann auch jede andere aufsteigende Folge von Schwerpunkten zu demselben „Häufungspunkt" führen.

2) Natürlich gilt auch hier, daß, wenn für eine einzige Folge ein derartiges Gebiet existiert, auch die Schwerpunkte jeder anderen Folge schließlich innerhalb dieses Gebietes bleiben müssen.

konstruieren, das einen Schwerpunkt der Gesamtwelt besitzt. Wir zeichnen zunächst eine Quincunx, deren Elemente Punkte seien, die uns Sterne darstellen sollen. Hierauf betrachten wir diese Quincunx als *mittleres* Element der Quincunx der nächsthöheren Ordnung, indem wir zu jener vier andere von gleicher Art hinzufügen, so daß deren Abstände groß im Vergleich zu ihrer Ausdehnung sind und alle fünf Quincunxe wieder eine Quincunxfigur bilden. Hierauf verfahren wir in gleicher Weise mit dieser Quincunx zweiter Ordnung und bilden eine Quincunx dritter Ordnung, indem wir unsere zuerst gewonnene Quincunx zweiter Ordnung als *mittleres* Element wählen. Wir denken uns diese Konstruktion in infinitum fortgesetzt, derart, *daß jedes zuletzt gewonnene System immer das mittlere Element der nächsthöheren Quincunx ist.* Auf diese Weise entsteht eine molekularhierarchische Welt, in der offenbar der mittlere Punkt der zuerst gezeichneten Quincunx für jede wo immer beginnende Folge ineinander enthaltener Systeme, von einem bestimmten Systeme angefangen, Schwerpunkt bleibt und daher nach unseren Darlegungen als Schwerpunkt der Gesamtwelt zu bezeichnen ist.

Nun ist freilich die wirkliche Welt sicher nicht aus derartigen regelmäßigen Quincunxen aufgebaut und es ist offenbar für diese die Wahrscheinlichkeit, daß ein *exakter* Limes der Schwerpunkte existiert, unendlich klein. Es sind aber jedenfalls molekularhierarchische Welten denkbar, die approximativ durch das soeben beschriebene Schema dargestellt werden und in denen die Schwerpunkte für alle Folgen schließlich in einem *begrenzten Gebiete* bleiben. Eine solche Welt würde aber nach unseren Darlegungen ein Mittelgebiet und, wenn man will, einen Mittelpunkt haben.

Wir können aber auch zeigen, daß molekularhierarchische Welten *ohne* Mittelpunkt in irgendeinem Sinne möglich sind. Zu diesem Zwecke benützen wir wieder das Quincunxschema, gehen jedoch bei dem Aufbau anders vor. Wir denken uns zunächst eine einfache Quincunx aus Punkten gezeichnet und zwar so, daß die Diagonalen horizontal und vertikal liegen. Dies ermöglicht uns, die fünf Elemente auf einfache Weise als mittleres, oberes, unteres, rechtes, linkes zu bezeichnen. Wir fordern, daß alle höheren Quincunxe die gleiche Orientierung haben sollen (natürlich nur zur Vereinfachung der Betrachtung).

Wir konstruieren jetzt die Quincunx zweiter Ordnung, aber so, daß unsere ursprüngliche Quincunx *rechtes* (*nicht* mittleres) Element der neuen Quincunx wird. Hierauf bilden wir die Quincunx dritter Ordnung so, daß unsere Quincunx zweiter Ordnung in ihr *linkes* Element wird und in dieser Weise weiter, immer rechts und links abwechselnd. Die entsprechende Schwerpunktsfolge dieser Systeme beschränkt sich nun nicht auf das erste Element, sondern es tritt dabei eine Oszillation in der Horizontalen ein, so daß die Amplituden dabei immer größer und größer werden. Die Schwerpunktsfolge hat offenbar kein Ende und ist auch nicht auf ein endliches Gebiet beschränkt, *und damit ist bewiesen, daß das entsprechende Gesamtsystem keinen Schwerpunkt und auch kein begrenztes Gebiet besitzt, in dem die Schwerpunkte schließlich bleiben. Dasselbe gilt dann aber auch für eine durch das Schema approximativ dargestellte Welt.*

Statt dieses Aufbaues durch Abwechseln von rechts und links, wäre auch ein solcher möglich, bei dem jedes System in bezug auf das nächsthöhere in unserer Konstruktion in zyklischer Folge rechtes, oberes, linkes, unteres Element ist. Dabei entsteht ebenfalls eine endlose Mittelpunktsreihe von der Form einer rechteckigen, sich immer mehr erweiternden Spirale. Man kann den Aufbau in mannigfaltiger Weise variieren, es kann natürlich auch *bisweilen* ein System in bezug auf die nächsthöhere Quincunx mittleres Element sein, es darf dies aber nicht von einer gewissen Stelle an ausnahmslos geschehen, denn dies ist die notwendige und hinreichende Bedingung für das Entstehen eines Schwerpunkts der Gesamtwelt. Vermeidet man also bloß dies, so hat man diesen schon ausgeschlossen.[1])

Man sieht also, daß die Mannigfaltigkeit der Quincunxkonstruktionen, die zu einer Welt ohne Mittelpunkt führt,

1) Außerdem ist beim Aufbau des Schemas nur noch zu fordern, daß bei der Konstruktion von Quincunxen in der Ebene die ganze Ebene schließlich überdeckt wird, was für die entsprechende räumliche Oktaëderkonstruktion von selbst schon die Erfüllung des Raumes zur Folge hat. Wenn man aber z. B. bei der Quincunxkonstruktion jede entstandene Quincunx immer als rechtes Element der nächsthöheren nimmt, so wird bloß ein Quadrant in der Ebene bzw. im Raume erfüllt. Wenn man bloß zwei benachbarte Gegenden, z. B. rechts und oben, abwechseln läßt, so wird bloß die Hälfte der Ebene und des Raumes in Anspruch genommen.

unendlich größer ist als die entgegengesetzte. Es handelt sich dabei um die Belegung einer unendlichen Reihe vom Typus ω mit fünf Elementen. Mengentheoretisch ergibt sich ohne weiteres, daß die Menge der Konstruktionen, die zu einem Schwerpunkt führt, bloß abzählbar unendlich, die andere aber von der Mächtigkeit des Kontinuums ist. Wenn wir „mittel", „links", „oben", „unten" durch 0, 1, 2, 3, 4, bezeichnen, so sieht man, daß bloß jene Konstruktionen zu einem Weltmittelpunkt führen, in denen von einer bestimmten Stelle an lauter Nullen folgen. Wenn wir ein Recht haben, von der Mannigfaltigkeit der erzeugenden Konstruktionen auf die „Wahrscheinlichkeit" des entstehenden Gebildes zu schließen, so würde daraus folgen, daß die „Wahrscheinlichkeit" einer Quincunxwelt ohne Schwerpunkt unendlich größer ist als die entgegengesetzte.

Dasselbe würde dann auch für die relative Wahrscheinlichkeit von molekularhierarchischen Welten gelten, für die die Schwerpunkte schließlich in einem begrenzten Gebiet bleiben und für die dies nicht der Fall ist. Auch wenn man also die schließliche Begrenztheit der Schwerpunktsschwankung als genügend für das Bestehen eines Weltmittelpunktes erachtet, scheint nach unseren Darlegungen die „Wahrscheinlichkeit" für eine molekularhierarchische Welt *ohne* Mittelpunkt unendlich größer als für eine Welt mit Mittelpunkt.

Jedenfalls haben wir erkannt, daß sich auch unsere fünfte anfängliche Voraussetzung auf das Vollkommenste erfüllen läßt und daß daher der so paradox klingende Satz zu Recht besteht: es kann in einer unendlichen Welt mit unendlich großer Masse der Raum überall mit Materie von endlicher lokaler Dichte erfüllt und diese derartig im Prinzip gleichartig verteilt sein, daß kein Punkt und kein begrenztes Weltgebiet eine ausgezeichnete Mittelstellung in der ganzen Welt besitzt und dennoch die mittlere Weltdichte Null ist. Dies ist die Erfüllung aller unserer fünf anfänglichen Voraussetzungen. Diese Welt läßt sich, wie wir gesehen haben, so denken, daß die Einwände gegen eine unendliche Welt (das Unendlichwerden des Lichtes, der Gravitation, der Geschwindigkeiten und der „Verödungseinwand") hinfällig werden.

II. Teil.

A. Wir haben im ersten Teile gesehen, daß der Aufbau der Weltmaterie nach Fournier d'Albe und Charlier die Möglichkeit bietet, unter Vereinigung scheinbar unversöhnlicher Gegensätze die älteren Einwände gegen eine räumlich unendliche Welt zu entkräften. In diesem Teile werden wir uns mit dem Probleme beschäftigen, für dessen Lösung nach Einstein eine räumlich geschlossene Welt notwendig ist, das Problem der Bestimmung der Trägheit durch die Materie. Wir werden sehen, daß gerade für dieses das molekularhierarchische System eine Lösung bietet, die zunächst unmöglich zu sein scheint, die aber, wie wir meinen, besonders befriedigend ist.

Es ist kein Zweifel, daß die Trägheit und die sie beherrschenden Gesetze nicht in bezug auf einen „absoluten Raum", sondern irgendwie in bezug auf das materielle Universum bestimmt sind. Dies gilt nicht bloß für die Einsteinsche, sondern auch für die ihrer physikalischen Bedeutung nach unveränderte und bloß erkenntnistheoretisch ein wenig gereinigte Newtonsche Theorie. Denken wir uns nämlich unser ganzes materielles Weltall in irgendeinem ungleichförmigen oder krummlinigen oder beliebig gedrehten Bewegungszustand in bezug auf einen angenommenen „absoluten" Raum, woran uns niemand verhindern kann, dann ist es sicher, daß die Inertialsysteme oder der „Körper a" mitlaufen und sich mitdrehen.[1]) In diesem Sinne ist es klar, daß die Trägheit in bezug auf die materielle Welt bestimmt ist, es fragt sich nur, in welcher Weise, und darin unterscheidet sich der physikalische Inhalt der Newtonschen und der Einsteinschen Theorie.

Wenn die Welt bloß aus den beiden von Einstein betrachteten, in bezug aufeinander rotierenden Kugeln bestünde, dann wäre es nach den Prinzipien der Newtonschen Physik möglich, daß in den ausgezeichneten Koordinatensystemen, in denen die Gesetze der Newtonschen Mechanik gelten, bloß eine der beiden Kugeln rotiert oder daß beide verschiedene Rotationsgeschwindigkeit von irgendwelcher Größe haben. Aber auch dann wären ja die Inertialsysteme in bezug auf die materielle Welt bestimmt, wenn auch nicht in einer aus

1) Vgl. De Sitter, Monthly Notices of the R. Astron. Soc. November 1917. S. 9. unten.

den physikalischen Prinzipien folgenden Weise. Es wären dies z. B. jene Systeme, in denen die erste Kugel keine Rotation hätte. Denken wir uns aber das System beider Kugeln, d. i. der Annahme nach die ganze materielle Welt, irgendwie in einem absoluten Raume rotierend, bzw. führen wir ein entsprechendes Koordinatensystem ein, so haben eben die Inertialsysteme selbst eine absolute Rotation, bzw. eine Rotation in bezug auf das angenommene Koordinatensystem.

Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, daß die Menschen auch durch bloß terrestrische Forschungen, wenn der Himmel ewig mit Wolken verhüllt wäre, zu der Erkenntnis hätten gelangen können, daß ein in bezug auf die Erde sich drehendes System einfacher zur Darstellung der mechanischen Erfahrungen ist. Es gibt nun aber keinen zwingenden Grund a priori, warum dies nicht auch so sein sollte, wenn tatsächlich außerhalb jener Wolkendecke nichts mehr existierte oder bloß eine Materie, die in bezug auf die Erde in Ruhe ist. Die Konstante der Rotation der Erde in bezug auf das Inertialsystem oder der Rotation von diesem Bezug auf jene würde dann eben einfach hinzunehmen sein, sowie wir ja auch andere Konstanten in der Physik hinnehmen.[1])

Es ist erkenntnistheoretisch als notwendig zu betrachten, daß die Trägheit, bzw. die Koordinatensysteme, in denen sich die entsprechenden Gesetze am einfachsten darstellen, irgendwie in bezug auf die materielle Welt bestimmt sind, *wie* diese bestimmt sind, darüber kann uns die Erkenntnistheorie nichts Zwingendes lehren. Nach den allgemeinen Prinzipien der Newtonschen Physik wäre es denkbar, wenn die ganze Welt bloß aus einer oder zwei Kugeln oder dgl. bestünde, daß dann eine nicht weiter ableitbare Konstante der Rotationsgeschwindigkeit des Inertialsystems in bezug auf die Kugeln oder der Kugeln in bezug auf dieses eine Rolle spielte. Dies kann man nun nicht als a priori ausgeschlossen ansehen. Die Existenz einer solchen Konstante der Rotation würde mit dem Kausalgesetze nicht im Widerspruche stehen, ja selbst eine sich irgendwie

1) Vgl. hierzu die Anmerkung bei M. Schlick, Raum und Zeit in der gegenwärtigen Physik. 1. Aufl. S. 25f. 1917; und De Sitter, Amsterd. Proc. 19. Nr. 3. 1917, On the relativity of rotation in Einsteins theory. S. 527f.

gesetzmäßig ändernde Rotationsgeschwindigkeit der isolierten Kugel wäre damit (wenn auch nicht mit der unmodifizierten Newtonschen Mechanik) vereinbar. Bloß eine sich *regellos* ändernde Rotationsgeschwindigkeit der isolierten Kugel würde damit im Widerspruche stehen. Aber diese ist ja gerade durch die Newtonsche Mechanik ausgeschlossen.

Nun ist aber außerdem die wirkliche Welt nicht eine oder zwei Kugeln und „die Welt ist nur einmal da", und die Newtonsche Physik sollte nicht für die fingierte Welt unserer Kugeln, sondern für diese konkrete Welt gelten. In dieser wirklichen Welt schiene aber das Newtonsche Inertialsystem bloß auf einem ewig bewölkten Planeten durch eine *willkürliche* Konstante der Rotation bestimmt, durch den Sternenhimmel, der die Erde so sehr an Masse übertrifft, ist diese Konstante (wie wir sehen werden, wenigstens mit großer Annäherung) festgelegt.

Man kann nun aber die Forderung stellen, daß die allgemeinen Gesetze der Mechanik so beschaffen sein sollen, daß die Trägheit und damit eventuell die bevorzugten Koordinatensysteme derart in *einfacher und einleuchtender* Beziehung zur Materieverteilung stehen, daß danach auch bei jeder fingierten Materieverteilung, wie z. B. bei der einen oder bei den zwei allein vorhandenen Kugeln, bestimmt wäre, wie sich alles verhielte, und nicht eventuell noch z. B. eine aus jenen allgemeinen Gesetzen nicht ableitbare Konstante der Rotationsgeschwindigkeit hinzukäme. In diesem engeren Sinne läßt sich das Machsche Postulat verstehen, wenn es mehr bedeuten soll als bloß die auch in der Newtonschen Physik selbstverständliche Bestimmung der Koordinaten in bezug auf materielle Objekte. In diesem Sinne aber, in dem sich aus der Forderung etwas über die besondere Natur der physikalischen Gesetze folgern läßt, ist das Prinzip nicht erkenntnistheoretisch selbstverständlich. Wir haben ja gesehen (wie schon andere vorher), daß die Newtonsche Mechanik auch im Falle der Existenz bloß einer einzigen oder zweier Kugeln weder mit der erkenntnistheoretisch berechtigten Forderung der Bestimmung des Inertialsystems in bezug auf die materiellen Objekte noch auch mit dem Kausalgesetz im Widerspruch stehen würde.

Wenn nun aber auch das Postulat in jenem anderen Sinne nicht a priori evident ist und wenn es auch nicht erkenntnis-

theoretisch notwendig ist, so ist nicht zu leugnen, daß das darauf beruhende physikalische Weltbild Vorzüge besitzt und daß es daher auch berechtigt ist, es als Hypothese aufzustellen und daraus Folgerungen zu ziehen, deren Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung mit der Erfahrung, soweit dies möglich ist, dann zu prüfen wäre.

Wir wollen also zunächst eine Hypothese aufstellen, nach der die Inertialsysteme im Verhältnis zur Materie *ohne* Hinzufügung einer aus allgemeinen Prinzipien nicht ableitbaren Rotationskonstante festgelegt sind, im übrigen aber an den Newtonschen Prinzipien möglichst wenig geändert wird. Unter dieser Annahme wäre (im Gegensatz zu Newton) zu erwarten, daß in der Welt der isolierten Kugel das baryzentrische Inertialsystem *jedenfalls* keine Drehung in bezug auf die Kugel hätte, so daß sie *nicht* abgeplattet wäre. Bei jeder anderen Annahme wäre ja eine aus allgemeinen Prinzipien nicht deduzierbare Konstante der Rotation der Kugel in bezug auf das Inertialsystem vorhanden. Analog wäre in der Welt, die aus bloß zwei gleichgroßen Kugeln bestünde, die in bezug aufeinander eine Rotation besitzen, das baryzentrische Inertialsystem dann am einfachsten durch die Materieverteilung bestimmt, wenn in ihm beide Kugeln die gleiche Rotationsgeschwindigkeit nach entgegengesetzten Richtungen hätten. Nur in diesem Falle bestünde ja Symmetrie in bezug auf das Inertialsystem. Allgemein würde also nach diesem Gedankengange das baryzentrische Inertialsystem in einer derartigen Beziehung zur Materieverteilung der Welt stehen, daß *in ihm die Summe über alle Drehimpulse verschwindet.* Analog könnte man meinen, daß sich dann der translatorische Bewegungszustand der Inertialsysteme in bezug auf die Materie durch die Forderung bestimmen ließe, daß in ihm die Summe über alle Bewegungsgrößen verschwinde. Damit wäre freilich, falls sich dies durchführen ließe, ein Inertialsystem, und zwar seinem translatorischen Bewegungszustand nach ein ganz bestimmtes, für die Gesamtwelt bestimmt, und dies würde sich aus den mechanischen Prinzipien selbst ergeben, während es, was den Drehimpuls betrifft, eine neue Voraussetzung ist. Wie wir aber sehen werden, ist jene Forderung nach unserer Ansicht von der Weltstruktur nicht erfüllbar. Dennoch wird jedoch der Versuch, sie zu erfüllen, zur Bestimmung der Inertial-

systeme führen. Vorläufig beschäftigen wir uns aber nur mit dem Drehimpuls.[1])

Zu unserer Hypothese über den Drehimpuls muß man also gelangen, wenn man das System der Newtonschen Prinzipien auf die einfachste Weise durch ein Prinzip ergänzen wollte, das die Beziehungen des Inertialsystems zur Materie angibt, wenn man aber im übrigen an den Newtonschen Prinzipien (bzw., was hier nicht in Betracht kommt, denen des speziellen Relativitätsprinzips) festhalten wollte. Unsere Hypothese ist bloß eine Ergänzung der Newtonschen Prinzipien, durch die eine Einschränkung der Möglichkeiten erfolgt.

In der allgemeinen Relativitätstheorie wird von der Newtonschen Auffassung in weitergehendem Maße abgegangen, indem die Trägheit mit der Gravitation in Verbindung gebracht wird.

Trotz dieser engen Verbindung beider ist aber doch eine derartige Auffassung von der Materieverteilung in der Welt denkbar, daß es danach wieder möglich ist, beide in der Betrachtung zu sondern. So ist möglich, wenn auch durch die Prinzipien der allgemeinen Relativitätstheorie nicht gefordert, daß sich das gemeinsame Trägheits- und Gravitationsfeld zerlegen läßt, einerseits in ein der ganzen Welt gemeinsames „Trägheitsfeld" (das entweder einer gleichmäßigen Dichteverteilung der Materie oder der Dichte Null entspricht) und

---

1) Mach hat in seiner Mechanik (6. Aufl. S. 248—249) auf andere Weise die Inertialsysteme durch eine auf die Massen der ganzen Welt bezogene Integralbeziehung zu bestimmen versucht. Mach fordert, daß für den sich selbst überlassenen Körper $\frac{d^2}{dt^2}\frac{\Sigma m r}{\Sigma m} = 0$ sei. Dies führt jedoch, wie Mach selbst (a. a. O. S. 249) anführt, bloß dann zu einer eindeutigen Bestimmung, wenn man nicht über die ganze Welt nach allen Richtungen integriert, sondern sich dabei auf das Innere irgendeines Kegels mit der Spitze im betrachteten Körper beschränkt. Daß das Resultat, wenn es für *einen* Kegel gilt, auch für jeden anderen zutrifft, ist dann eine weitere notwendige Voraussetzung. Unsere folgenden Ausführungen werden einen einfacheren Weg zeigen, die Inertialsysteme mit immer wachsender Annäherung durch Bezugnahme auf die umgebenden Massen zu bestimmen. Jedenfalls stimmen wir aber darin vollkommen mit Mach überein, daß das grundlegende Prinzip der Mechanik auf die *ganze* Welt Bezug nimmt und daß bei seiner konkreten Bestimmung Integrationen notwendig sind. Der von uns eingeschlagene Weg steht daher jedenfalls *im Einklange mit den Gedankengängen Machs.*

andererseits in das Gravitationsfeld, das durch die Ungleichmäßigkeit der Materieverteilung bedingt ist und das sich über das Trägheitsfeld lagert. Diese Zerlegung des im Prinzip als vereinigt Gedachten liegt allen kosmologischen Überlegungen bei Einstein und De Sitter zugrunde, und es ist ja kein Zweifel, daß die tatsächlichen empirischen Verhältnisse dies nahelegen.[1]) Dem Trägheitsfeld für sich allein entspricht (unter gewissen hinzukommenden Voraussetzungen) bei gleichmäßiger endlicher Dichte ein Raum von überall konstantem positiven Krümmungsmaß, bei der Dichte Null ein euklidischer Raum. Wenn man dann die Ungleichmäßigkeit der Materieverteilung und damit die Gravitation im engeren Sinne wieder einführt, jedoch die damit zusammenhängende Wirkung bloß als Modifikation von geringerer Größenordnung betrachtet, dann werden damit auch kleinere Ungleichmäßigkeiten in den geometrischen Maßverhältnissen eingeführt, die aber sich bloß in analoger Weise über den Raum mit konstantem endlichen Krümmungsmaß oder den euklidischen Raum superponieren wie die Berge und Täler über die terrestrische Niveaufläche.[2]) Eine solche Auffassung liegt den kosmologischen Überlegungen zugrunde. Dabei wird also die Trägheit von der Gravitation doch wieder in der Betrachtung gesondert, der einen entspricht die durchschnittliche „Niveaufläche", der anderen entsprechen die verhältnismäßig kleinen Ungleichmäßigkeiten. Dann wird aber, was die Trägheit allein betrifft, die Theorie der Newtonschen (bzw. speziell-relativitätstheoretischen) so weit ähnlich (im Systeme mit der Dichte Null sogar gleich), daß man auch auf dem Boden der allgemeinen Relativitätstheorie trotz der allgemeinen Kovarianz der Naturgesetze

---

1) Vgl. De Sitter, On the curvature of space, Amsterd. Proc. 20. 1918. S. 230: „In the theory of general relativity, there is no essential difference between inertia and gravitation. It will however be convenient, to continue to make this difference."

2) Vgl. Einstein, Kosmol. Betrachtungen z. allgem. Relativitätstheorie, Berl. Ber. 1917. S. 148: „Wir gehen dann ähnlich vor wie etwa die Geodäten, welche die im kleinen äußerst komplizierte Erdoberfläche durch ein Ellipsoid approximieren. Ferner Mie, „Die Einsteinsche Gravitationstheorie und das Problem der Materie", Physik. Zeitschr. 18. S. 600. 1917: „Die ganze Welt stellt sich uns dar wie ein ebenes vierdimensionales Gebilde, das auf weiten Strecken eben verläuft, dann aber wieder streckenweise von einer Unzahl feiner Runzeln und Fältchen erfüllt ist."

nach der Bestimmung der Inertialsysteme für die ganze Welt fragen kann.[1]) Das Galilei-Newtonsche Trägheitsgesetz läßt sich ja auch leicht in einer Form aussprechen, die vom Koordinatensysteme unabhängig ist. „Die Weltlinie des selbstüberlassenen Punktes ist eine geodätische Linie." Dies stimmt vollkommen mit dem Einsteinschen Gesetze überein, nur wird in diesem die Gravitation mit der Trägheit verbunden und nicht als Störung des im übrigen sich selbst überlassenen Punktes angesehen, und dann wird in dem alten Trägheitsgesetz vorausgesetzt, daß die Raum-Zeitmannigfaltigkeit „pseudoeuklidisch" ist.[2]) Wie aber jene das Koordinatensystem noch nicht als bekannt voraussetzende Formulierung dennoch das Suchen nach dem Inertialsystem nicht ausschließt, so ist dieses in der allgemeinen Relativitätstheorie ebenso gefordert. Dann ist aber auch die Annahme möglich, daß ein Inertialsystem durch Verschwinden beider Impulse für die ganze Welt bestimmt sei.[3])

Einstein hat dem Verfasser, als er ihm im Jahre 1917 jene Annahme brieflich darlegte, erwidert, daß die Bestimmung durch Integralprinzipien zu der allgemeinen Relativitätstheorie als Nahewirkungstheorie nicht passe. In jeder kosmologischen Vervollständigung der allgemeinen Relativitätstheorie hängt nun aber das zur ganzen Welt gehörige, sozusagen „wahre" Trägheitsfeld (das von einem scheinbaren, für einen in einem Gravitationsfeld mitfallenden Beobachter zu unterscheiden wäre)[4]) von der Beschaffenheit der ganzen Welt ab, und es ist kein Zweifel, wenn die Trägheit durch die Materie bestimmt ist und wenn es überhaupt einen Sinn hat, die Trägheit für sich allein zu betrachten, daß sie, bzw. das der Weltmetrik im großen angepaßte Koordinatensystem, dann zur Materie-

1) Vgl. hierzu Mie a. a. O., bes. S. 599—602 und Helge Holst, „Wirft die Relativitätstheorie den Ursachsbegriff über Bord?" Zeitschr. f. Physik 1. S. 32. 1920.

2) Über die Darstellbarkeit aller älteren Gesetze in vom Koordinatensystem unabhängiger Form vgl. E. Kretschmann, Über den physikalischen Sinn der Relativitätspostulate, Ann. d. Ph. 53. 1917, z. B. die dem obigen analoge Darstellung des Lichtausbreitungsgesetzes S. 579.

3) Wegen der im großen vorhandenen Regelmäßigkeit der räumlichen Metrik steht auch der Bestimmung des Drehimpulses (bei der räumliche Abstände fest sein müssen) kein prinzipielles Hindernis im Wege.

4) Vgl. Mie und Holst a. a. O.

verteilung des Universums in irgendeiner Beziehung steht. Dann müssen aber doch irgendwelche Integralprinzipien von Bedeutung sein.[1]) So ist im Einsteinschen kosmologischen System ein Koordinatensystem ausgezeichnet, in dem die Weltmaterie im Durchschnitt ruht, in dem also das Integral der Bewegungsgrößen Null ist. Dieses Koordinatensystem wird der Betrachtung gewöhnlich zugrunde gelegt.

B. Wir wollen nun sehen, wie sich unser Versuch der Bestimmung des Inertialsystems zur Erfahrung und sodann zu der angenommenen molekularhierarchischen Materieverteilung verhält. Wie es in einer Welt wäre, in der es bloß eine einzige oder zwei Kugeln gäbe (und in der das Newtonsche System etwas unbefriedigende Möglichkeiten offen läßt, die durch Hinzufügen unserer Forderung im Prinzip ausgeschlossen werden), das können wir erfahrungsgemäß nicht entscheiden. Die Aufstellung unserer Hypothese für diese fingierte Welt hatte daher nur heuristische Bedeutung. Was nun aber ihr Verhältnis zu unserer Welt betrifft, so liegt dem üblichen astronomischen Koordinatensystem ein ähnlicher Gedanke zugrunde. Empirisch wird dieses Koordinatensystem bekanntlich in der Weise bestimmt, daß man in erster Annäherung auf Ekliptik und Frühlingspunkt Bezug nimmt und hierauf vor allem die Präzession des letzteren auf der Ekliptik einer bestimmten Epoche (die sogenannte Lunisolarpräzession) und die säkulare Änderung der Ekliptik berücksichtigt. Dieses Koordinatensystem ist der Idee nach durch die Newtonsche Theorie der Mechanik des Sonnensystems bestimmt, in der Praxis ist aber zwar die säkulare Änderung der Ekliptik, aber nicht die Feststellung des Wertes der Lunisolarpräzession auf Grund der Theorie mit hinreichender Genauigkeit möglich. Man legt daher Beobachtungen von Fixsternen (am besten sehr entfernter) zugrunde. und bezieht also die Lunisolarpräzession auf die durchschnittliche Lage der Fixsterne, kurz gesagt, auf den Fixsternhimmel.[2])

1) Dies ist, wie wir gesehen haben, auch Machs Ansicht.

2) Zum obigen vgl. E. Anding, Über Koordinaten und Zeit. Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften 6. 2, H. 1. S. 3. Vgl. S. 7: „man bestimmt die Präzessionskonstante geradezu mit dem Grundsatz, daß die übrigbleibenden Eigenbewegungen möglichst klein sein sollen".

Man nahm an, daß das so bestimmte Koordinatensystem, in dem die Fixsterne im Durchschnitt ruhen, ein Inertialsystem sei. Diese Annahme erwies sich auch mit großer Annäherung als richtig. Nach Anding (a. a. O.) und Seeliger[1]) lassen sich allerdings die Abweichungen der von Newcomb zusammengestellten empirischen und theoretisch abgeleiteten Elemente der inneren Planeten (mit Ausnahme der Perihelbewegung des Merkur) erklären, wenn man annimmt, daß das durch Fixsternbeobachtungen bestimmte astronomische Koordinatensystem eine Rotation gegen ein Inertialsystem besitzt. Es ergab sich für diese Rotation etwa 7″ pro Jahrhundert (± mehr als 2″) um eine zur Ekliptik senkrechte Achse und verschwindende Werte für die anderen Achsen. Seeliger hat bald darauf in Verbindung mit seinem Versuch der Erklärung der Abweichung der Perihelbewegung des Merkur durch die Materie des Zodiakallichtes jene Größe auf 5″ 8 verkleinert.[2]) Nach der Berechnung Bauschingers mit Benützung der Einsteinschen Formel für die Perihelbewegung ergibt sich jedoch auf Grund derselben Methode (unter Mitberücksichtigung der von Anding ausgeschlossenen Merkurperihelbewegung) bloß eine Rotation von 2″ (± 1″ 5!), ohne daß dadurch eine wesentliche Verbesserung der Restfehler erzielt wird. Eine nachweisbare Abweichung des empirischen Koordinatensystems und des Inertialsystems liegt danach also nicht mehr vor.[3])

Wenn wir nun wieder die molekularhierarchische Materieverteilung heranziehen, so erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die materiellen Systeme von beliebiger Ordnung eine Rotation im Inertialsystem besitzen.[4]) Danach ist also für jedes

---

1) Seeliger, Über die sogenannte absolute Bewegung. Münchn. Ber. Ph.-m. Kl. 1906. S. 85. Vgl. S. 124ff.

2) Seeliger, Das Zodiakallicht und die empirischen Glieder in der Bewegung der inneren Planeten, Münchn. Ber. 1906. S. 595. Vgl. S. 619.

3) J. Bauschinger, Bestimmung und Zusammenhang der astronomischen Konstanten. Enzykl. d. math. Wiss. VI, 2, 17; vgl. S. 889f. 1919.

4) Die Spiralnebel, mit denen man das Milchstraßensystem öfters vergleicht oder identifiziert, besitzen nach spektroskopischen Beobachtungen von Slipher und Pease und nach Ausmessungen von Photographien von van Maanen tatsächlich eine Rotation, wie man ja nach ihrem Aussehen von Anfang an erwarten mußte. (Vgl. Guthnik, Physik der Fixsterne, in „Kultur der Gegenwart" III. III, 3. Astronomie 1921. S. 481).

endliche materielle System das baryzentrische Koordinatensystem, für das die (irgendwie bestimmte) durchschnittliche Rotation oder im besonderen die Summe der Drehimpulse, bezogen auf den Schwerpunkt, verschwindet, strenggenommen *kein* Inertialsystem, wenn auch die Rotation für die Gesamtheit der zur Präzessionsbestimmung herangezogenen Fixsterne höchstens einige wenige Bogensekunden im Jahrhundert beträgt[1]) und nach Bauschingers Ergebnis überhaupt nicht nachweisbar ist.[2])

Wir haben nun im ersten Teile gesehen, daß durch verschiedene Gründe die Annahme nahegelegt wird, daß in der molekularhierarchischen Welt die Längen, Zeiten, Massen der einzelnen Systeme mit wachsender Ordnungszahl in gleichem Maße wachsen, so daß also die relativen Geschwindigkeiten der nächst niederen Systeme, bezogen auf den Schwerpunkt, von der gleichen Größenordnung bleiben (vgl. S. 304). Wenn wir nun annehmen, daß die durch Gravitationskräfte (wenn auch nicht unendlich lange) zusammengehaltenen Systeme angenähert wie starre Körper rotieren, dann folgt ohne weiteres, daß im stabilen Zustand die Geschwindigkeit des mitrotierenden Koordinatensystems an der Peripherie höchstens von der Größenordnung der Grenzgeschwindigkeit sein kann, mit der von dort Körper den Anziehungsbereich verlassen. Diese Geschwindigkeit ist aber nach unseren Annahmen für die einzelnen materiellen Systeme beliebiger Ordnung die gleiche.[3]) Die Winkelgeschwindigkeit der größtmöglichen Rotation ist daher $\leqq C/r$.

---

1) Vgl. Seeliger, Münchener Ber. S. 137. 1906.

2) Was die translatorische Bewegung anbelangt, so ist die Annäherung so groß, daß man mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht einmal für die Sonne, geschweige für den Schwerpunkt des Fixsternsystems eine Abweichung vom geradlinig gleichförmigen Bewegungszustand feststellen kann.

3) Bei Äquipartition der kinetischen Energie auf die einzelnen materiellen Systeme müßte sie sogar stark abnehmen, da, wie wir gesehen haben, dem starken Abnehmen der Quadrate der Relativgeschwindigkeiten mit der Ordnungszahl der Systeme im stabilen Zustand proportionales Abnehmen von M/r entsprechen müßte (vgl. S. 306). Dies würde allerdings Endlichbleiben der Potentialdifferenzen und damit die Möglichkeit der Verödung zur Folge haben.

Wenn die materiellen Systeme nicht wie starre Körper rotieren (und es sprechen Gründe gegen die Annahme, daß dies beim Fixsternsystem der Fall sei) ist das Problem der Bestimmung des (wie wir kurz sagen wollen) drehimpulsfreien Koordinatensystems komplizierter. Wenn aber die Geschwindigkeiten der nächst niederen Systeme (bezogen auf den Schwerpunkt) immer die gleiche Größenordnung besitzen, dann muß bei ähnlichem Bau der Systeme die größte im stabilen Zustande mögliche *Winkelgeschwindigkeit der Rotation* der drehimpulsfreien baryzentrischen Koordinatensysteme *dem Radius des betreffenden materiellen Systems umgekehrt proportional sein*, da die Geschwindigkeit des rotierenden Koordinatensystems im Abstande der Peripherie unter jenen Voraussetzungen in einem *konstanten Verhältnis* zur (als gleich vorausgesetzten) Geschwindigkeit der nächst niederen Systeme stehen muß).[1])

Da nach unseren Annahmen in den Systemen die Längen, Massen und Zeiten in dem gleichen Verhältnisse stehen, so

---

1) Bei der Rotation nach Art eines starren Körpers und auch sonst unter geeigneten Annahmen über die Dichteverteilung stimmen beide Geschwindigkeiten auch in der Größenordnung überein. Da dies aber nicht ausnahmslos der Fall sein muß (z. B. ist die Geschwindigkeit des „drehimpulsfreien" baryzentrischen Koordinatensystems beim Sonnensystem in Neptunsweite viel größer als die durchschnittlichen Geschwindigkeiten im Sonnensystem), so haben wir jene allgemeinere Formulierung gewählt, bei der wir uns bloß auf die bei ähnlichem Bau jedenfalls vorhandene Konstanz des Verhältnisses beider Geschwindigkeiten stützten, ohne über seine Größe etwas auszumachen.

Es ist von Interesse, beide Geschwindigkeiten für das Fixsternsystem zu vergleichen. Wenn wir für die Rotation den niedrigen Ansatz von 1″ pro Jahrhundert und für die Ausdehnung des dichteren zentralen Gebiets den ebenfalls wahrscheinlich zu niedrigen Ansatz von 10000 Lichtjahren machen, so erhalten wir für die Geschwindigkeit der Rotation an der Peripherie

$$\frac{2\pi\, 3\cdot 10^5\cdot 10^4 \text{ Zahl der sec im Jahr}}{360\cdot 60\cdot 60\cdot 10^2 \text{ Zahl der sec im Jahr}} = \frac{\pi}{2\cdot 16}\, 10^3 = 145 \text{ km/sec}.$$

Dies ergibt für die Peripheriegeschwindigkeit der Rotation einen größeren Wert als für die durchschnittlichen stellaren Geschwindigkeiten. Immerhin ist die Größenordnung dieselbe. Ein größerer Wert wird verständlich, wenn wir das Milchstraßensystem als unvollständig stabil ansehen und in ihm ebenso eine zentrifugale Bewegung annehmen, wie sie (nach van Maanen) in den Spiralnebeln besteht und auch aus deren Aussehen zu erschließen ist.

folgt schon aus einer Dimensionsbetrachtung, daß die Winkelgeschwindigkeit der Rotation der einzelnen materiellen Systeme, bzw. der drehimpulsfreien baryzentrischen Koordinatensysteme, dem Radius der materiellen Systeme umgekehrt proportional sein muß.

Daraus folgt, daß wenn wir in den einzelnen materiellen Systemen das „drehimpulsfreie" baryzentrische oder das im Durchschnitt mitrotierende baryzentrische Koordinatensystem bestimmen, was die Rotation betrifft, *eine um so größere Annäherung an ein Inertialsystem stattfindet, ein je höheres System wir der Betrachtung im Grunde liegen.* Da ferner die Dichte der Materie, je größere Räume wir betrachten, um so geringer wird, so wird die durch die gegenseitige Anziehung der Systeme bewirkte Abweichung von der geradlinig gleichförmigen Bewegung des Schwerpunktes bei höheren Systemen immer geringer. Wir können daher aussprechen, daß der Bewegungszustand eines durch Verschwinden beider Impulse bestimmten baryzentrischen Koordinatensystemes sich mit wachsender Größe des betrachteten materiellen Systems immer mehr einem Inertialsystem nähert. Der Limes, der sich offenbar bei Betrachtung immer umfassenderer materieller Systeme ergibt, *stimmt danach also exakt mit dem Inertialsystem überein.*

Wir haben hier zunächst das Inertialsystem als gegeben vorausgesetzt und gezeigt, daß in der molekularhierarchischen Welt der Limes der Folgen von Koordinatensystemen, in denen jeweils für ein endliches System die beiden Impulse verschwinden, mit dem Inertialsystem exakt übereinstimmen muß. Daraus ergibt sich natürlich, *daß sich umgekehrt das Inertialsystem durch jene Folge materiell bestimmter Koordinatensysteme definieren läßt.*

Damit wäre also die Frage im Prinzip beantwortet, in welcher Beziehung das Inertialsystem zur Verteilung der Materie steht, und ein Weg gezeigt, es mit beliebig wachsender Annäherung in bezug auf die Materie zu bestimmen. Wie wir gesehen haben, stehen diese Betrachtungen mit dem allgemeinen Relativitätsprinzip nicht im Widerspruch. Wenn nun in dem im großen euklidischen Raume die Inertialsysteme bestimmt sind, so ist damit die vierdimensionale Metrik im großen (unbeschadet der nach dem allgemeinen Relativitätsprinzip vorhandenen lokalen Abweichungen) festgelegt, analog der angenäherten

Bestimmung der Erdoberfläche durch das Geoid. Ebenso ist durch Angabe der Inertialsysteme die Trägheit im wesentlichen (was die *Bahnen* der Bewegungen anbelangt) bestimmt, wenn auch, was die *Größe* der trägen Massen anlangt[1]), ein Körper auch bei noch so großer Entfernung von anderen den größten Teil seiner trägen Masse behält. Wenn man unter dem „Machschen Postulat" die entgegengesetzte Forderung versteht, dann ist dasselbe allerdings nicht erfüllt. Nach unserem Ergebnis sind aber die Inertialsysteme in *einfacher* Weise zur Verteilung der Materie in Beziehung gebracht und damit ist Machs Forderung (nach unserer doppelten Auslegung) nicht bloß in dem weiteren, erkenntnistheoretisch notwendigen, sondern auch im engeren, hypothetischen Sinne erfüllt und die Trägheit ist im Hinblick auf die *Bahnen* in *einfacher Weise durch die Materieverteilung bestimmt.*

So kamen wir also zu dem scheinbar paradoxen Resultat, daß *trotz der mittleren Weltdichte Null die Trägheit durch die Materieverteilung bestimmt sein könne.* Wenn es keine Materie gäbe, dann könnte natürlich die Trägheit nicht durch die Materie bestimmt sein. Die Lösung der Paradoxie ist aber, daß das Verschwinden der mittleren Weltdichte durchaus nicht Verschwinden der Weltmaterie bedeutet. Die Art der Verteilung der Materie ist von der Art, daß bei der Rechnung (im System *C*), die bloß die „Trägheit" in Betracht zieht und die eine gleichmäßige Dichteverteilung voraussetzt, ohne einen Fehler im Ergebnis die gleichmäßige Dichte Null, also die Nichtexistenz der Materie vorausgesetzt werden kann. Aber dennoch kann die so vernachlässigte Materie die Trägheit und schließlich alle Maßverhältnisse bestimmen.

Die molekularhierarchische Materieverteilung ermöglicht also nicht bloß die Beseitigung aller älteren Einwände gegen eine unendliche Welt, sondern auch den aus der Forderung stammenden, daß die Trägheit nach allgemeinen physikalischen Prinzipien durch die Materie bestimmt sei.

C. Die molekularhierarchische Materieverteilung hat aber u. E. noch einen anderen großen Vorzug. Trotz aller Darstellung der Gesetze in allgemein kovarianter Form bleibt es doch

1) Dieselbe ist bei der Bewegung infolge Trägheit und Gravitation gleichgültig und kommt bloß in Beziehung zu anderen Kräften zur Geltung.

gerade wegen der Bestimmung der Trägheit durch eine bestimmte kosmische Materieverteilung notwendig, daß dabei bestimmte Koordinatensysteme für die Darstellung des Kosmos einen Vorzug erhalten. In Einsteins kosmologischem System, in dem die Materie im großen ganzen mit konstanter endlicher Dichte den im großen ganzen elliptischen Raum erfüllt, soll die Weltmaterie die Trägheit bestimmen. Dieselbe zeichnet aber nicht bloß eine Schar von Inertialsystemen aus (was sie ja jedenfalls in irgendeinem Sinne muß, wenn die Bestimmung der Trägheit für den ganzen Kosmos geschehen soll), sondern sie zeichnet auch in bezug auf die gleichförmige Bewegung ein Koordinatensystem aus, jenes, in dem die Weltmaterie ruht. Wegen der Ungleichmäßigkeit der tatsächlichen Materieverteilung kommt diese Auszeichnung in lokalen Gebieten nicht zur Geltung, im großen und ganzen aber, oder in der schematischen Welt, in der überall die gleiche Dichte herrscht, ist in bezug auf den Bewegungszustand ein Koordinatensystem ausgezeichnet. In der Einsteinschen „Zylinderwelt" (Klein) gibt es also eine absolut ausgezeichnete Zeitachse.[1])

Wer nun ein Gegner des speziellen Relativitätsprinzips und der Relativierung der Zeit ist, der mag davon befriedigt sein. Wer aber darin einen der größten Fortschritte unserer Erkenntnis sieht, der wird von einem Weltbild nicht voll befriedigt sein, in dem für einen lokalen Beobachter allerdings Transformationen durchführbar sind, ohne daß er empirisch eines der so sich ergebenden Systeme vor einem anderen bevorzugen kann (wie dies ja auch schon in der alten, Lorentzschen Theorie der Fall war), in dem aber doch die Weltmaterie ein Koordinatensystem auszeichnet, in dem sie ruht.

Wenn also die Welt von einer Materie mit durchschnittlich endlicher Dichte erfüllt ist, die in bezug auf ein Koordinatensystem im Durchschnitt ruht, dann ist jener größte Fortschritt der Erkenntnis, die *völlige* Relativierung der Zeitkoordinate, in Frage gestellt. Dann kann der Philosoph, der eine absolute Zeit annimmt, sagen, daß bloß die eine Zeit, die im Koordinaten-

1) De Sitter, Amsterd. Proc. 19. p. 1223. 1917; Monthly Notices, S. 10. November 1917. F. Klein, „Über die Integralform der Erhaltungssätze und die Theorie der räumlich geschlossenen Welt". Göttinger Nachr. 1918. S. 409: „Also eine bemerkenswerte Annäherung an die Vorstellungsweise der klassischen Mechanik."

systeme der ruhenden Weltmaterie gemessen wird und die der Achse des „Zylinders" entspricht, die „wahre" Zeit sei, wenn es uns auch empirisch nicht möglich ist, diese zu bestimmen.[1])

Damit also auch in der Kosmologie keine Zeit ausgezeichnet sei, damit das spezielle Relativitätsprinzip seine volle Geltung behalte, ist es notwendig, eine Materieverteilung anzunehmen, durch die eine Auszeichnung eines bestimmten Bewegungszustandes nicht stattfindet. Andererseits soll aber die Materieverteilung die Trägheit, also nach dem obigen die Inertialsysteme, bestimmen. Die Erfüllung beider Bedingungen erscheint zunächst wohl geradezu unmöglich. Wenn nun aber eine Materieverteilung dieses ermöglichte, dann wäre sie damit ganz besonders kosmologisch bevorzugt. Vom Standpunkte der Newtonschen Mechanik oder des speziellen Relativitätsprinzips wäre sie geradezu als ideal zu betrachten, denn sie würde genau so viel bestimmen als notwendig ist und um nichts mehr. Vom Standpunkte des allgemeinen Relativitätsprinzips würde sie aber auch nicht zu viel bestimmen, denn im Einsteinschen kosmologischen System wird ja der Bewegungszustand sogar noch *mehr* bestimmt.

Auf Grund der molekularhierarchischen Materieverteilung ist auch das vorliegende Problem lösbar. Wenn wir in jedem materiellen System endlicher Ordnung das Koordinatensystem in den Schwerpunkt legen und die Achsen derart rotieren lassen, daß die Summe der Drehimpulse verschwindet, dann ist dieses Koordinatensystem natürlich ein solches, in dem der translatorische und der Drehimpuls des betrachteten materiellen Systems verschwindet. Wenn dieses Koordinatensystem für eine Folge von molekularhierarchischen materiellen Systemen mit wachsender Ordnung gewählt wird, dann nähert sich das betreffende System nach unseren früheren Ausführungen immer mehr einem Inertialsystem und fällt mit ihm im Limes zusammen. Wenn nun aber die Schwerpunkte aller Systeme

---

1) Es ist freilich *erkenntnistheoretisch* nicht ausgeschlossen, daß durch die Materieverteilung ein Koordinatensystem seinem *Bewegungszustand* nach ausgezeichnet sei, wie es ja auch (wie wir im ersten Teil betont haben) nicht erkenntnistheoretisch ausgeschlossen ist, daß ein bestimmter *Ort* als Mittelpunkt der Welt ausgezeichnet sei. In beiden Fällen handelt es sich um logisch und erkenntnistheoretisch unbeweisbare, aber von uns selbst für richtig angesehene Annahmen.

beliebig hoher Ordnung in bezug auf irgendein Inertialsystem Geschwindigkeiten von jeder Richtung haben und deren Größe nicht gegen Null konvergiert, *dann wird durch jene Folge im Limes bloß die Gesamtheit der Inertialsysteme bestimmt; was aber die gleichförmige geradlinige Bewegung betrifft, so findet in der unendlichen Folge dauernde Schwankung statt und es ergibt sich hierfür kein Limes.*

Wenn also die molekularhierarchische Welt keinen Limes der gleichförmigen Geschwindigkeiten der Schwerpunkte in bezug auf irgendein System hat, dann wird in ihr zwar die Schar der Inertialsysteme durch die Materieverteilung bestimmt, aber in bezug auf die gleichförmige Bewegung kein System vor dem anderen ausgezeichnet. Es gibt dann kein Koordinatensystem, für das die Bewegungsgrößen, über die ganze Welt summiert, Null ergeben. Jeder Versuch, ein solches zu bestimmen, führt zu keinem Limes für das Unendliche. Dies ist natürlich notwendig, wenn wirklich kein Koordinatensystem in bezug auf die geradlinige translatorische Bewegung ausgezeichnet sein soll. Soll dies aber noch in einem strengeren Sinne erfüllt sein, dann ist nicht bloß zu fordern, daß sich bei jener Folge von Koordinatensystemen in bezug auf die gleichförmige Bewegung kein Limes ergibt, sondern auch, daß die Schwankungen der Geschwindigkeiten dieser Koordinatensysteme in bezug auf ein beliebiges Inertialsystem keine niederere Grenze besitzen als $|c|$, weil sonst, wenn auch nicht eine bestimmte Geschwindigkeit, so doch ein begrenztes Geschwindigkeitsgebiet ausgezeichnet wäre.[1])

Wir haben gesehen, daß der *Rotations*geschwindigkeit der

---

1) Sei es nun, daß das entsprechende Gebiet in der Geschwindigkeitsmannigfaltigkeit kugelförmig wäre oder nicht, jedenfalls ließe sich ein Mittelpunkt in ihm als ausgezeichnet ansehen. Ein diesem entsprechendes Koordinatensystem hätte dann die bevorzugte Bedeutung, daß für dieses und dieses allein die Summe der Quadrate der Schwankungen ein Minimum wäre. Wenn man sich das Gebiet der Geschwindigkeitsschwankungen klein vorstellt, so sieht man übrigens besonders deutlich, wie dabei wenigstens angenähert ein bestimmtes Koordinatensystem seinem Bewegungszustand nach ausgezeichnet ist. Ist aber die Grenze der Schwankung $|c|$, bzw. in der klassischen Theorie $|\infty|$, dann ist kein Koordinatensystem in dieser Hinsicht ausgezeichnet, denn die gleiche Grenze ergibt sich dann auch für jedes mit irgendeiner anderen Geschwindigkeit bewegte System.

endlichen Systeme Grenzen gesteckt sind, wenn diese Systeme zusammenhalten sollen.[1]) Was aber die translatorische Geschwindigkeit in bezug auf jedes Koordinatensystem betrifft, so werden wir zeigen, daß es für diese nach unseren Annahmen keine andere Grenze gibt als die Lichtgeschwindigkeit. Wir nahmen an, daß die Geschwindigkeit jedes materiellen Systems in bezug auf den Schwerpunkt des nächsthöheren die gleiche Größe habe. Daraus folgt aber nicht, daß ineinander enthaltene Systeme verschieden hoher Ordnung eine kleine Geschwindigkeit in bezug aufeinander haben. Wir werden vielmehr aus unserer Hypothese das Gegenteil ableiten.

Wir nehmen an, daß die Geschwindigkeit jedes Systems in bezug auf den Schwerpunkt des nächsthöheren Systems gleich v sei. Die mittleren Geschwindigkeitsquadrate fügen sich nun einfach additiv zusammen. Daraus ergibt sich für die Quadratwurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrats, bezogen auf den Schwerpunkt des Systems $n$ter Ordnung: $v_n = v\sqrt{n}$. Dies würde bei wachsendem n unbegrenzt wachsende Geschwindigkeiten ergeben. Nach der speziellen Relativitätstheorie ist also die Formel bloß für kleine n anwendbar. Wir bestimmen nun eine Geschwindigkeit v_n, bezogen auf den Schwerpunkt des Systems $n$ter Ordnung, derart, daß, wenn alle Sterne dieselbe hätten, die innere kinetische Gesamtenergie des Systems $n$ter Ordnung dieselbe wäre.[2]) Dies führt mit Benützung der Formel der speziellen Relativitätstheorie für die kinetische Energie, mit Berücksichtigung der Massenänderung durch die innere kinetische Energie der niedrigeren Systeme und der Additivität der durch die Systeme verschiedener Ordnung im Mittel beigetragenen kinetischen Energien zu der Gleichung:

$$m c^2(\beta_{v_n} - 1) = m c^2(\beta_v - 1)(1 + \beta_v + \beta_v^2 + \dots \beta_v^{n-1}).$$

β_v ist $\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$. Dies führt zur Gleichung:

$$\beta_{v_n} = \beta_v^n.$$

---

1) Vielleicht entstehen gerade durch eine zu große Rotationsgeschwindigkeit die Formen der Spiralnebel.

2) Dieses v_n ist sicherlich eine für unseren Zweck brauchbare Mittelgröße.

Die Auflösung ergibt:

$$v_n = c\sqrt{1-\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^n} = v\sqrt{n-\binom{n}{2}\frac{v^2}{c^2}+\cdots}$$

Da v klein gegen c ist, so ist für kleine n die Formel mit der früher abgeleiteten identisch. Für große n nähert sich v_n der Grenze c.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß die Sterne, und ebenso natürlich alle Systeme, in bezug auf den Schwerpunkt der übergeordneten Systeme von sehr viel höherer Ordnung im allgemeinen der Lichtgeschwindigkeit nahekommende Geschwindigkeiten (natürlich der verschiedensten Richtungen) haben, und daraus folgt nach dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten, daß die Sterne im allgemeinen solche Geschwindigkeiten in bezug auf jedes beliebig bewegte Koordinatensystem und daher auch relativ zueinander haben. Systeme gleicher Ordnung haben also, wenn sie sehr entfernt voneinander sind, wenn sie also erst ein System sehr viel höherer Ordnung gemeinsam haben, in bezug aufeinander im allgemeinen der Lichtgeschwindigkeit nahekommende Geschwindigkeiten. Dennoch besteht nach unseren früheren Darlegungen keine Gefahr, daß die Sterne oder andere Systeme dem viel umfassenderen Systeme entfliehen, wenn jedes System vom nächsthöheren festgehalten wird.[1]) Wenn wir also immer größere und größere Gebiete betrachten, so nähert sich der Mittelwert der absoluten Beträge der Geschwindigkeiten der Sterne in jedem Koordinatensystem der Lichtgeschwindigkeit, während der Richtung nach keine bevorzugt ist. Wir können daher sagen, daß der durch den Limes definierte Mittelwert der absoluten Beträge der Sterngeschwindigkeiten für die unendliche Welt in jedem Koordinatensystem gleich $|c|$ ist, obwohl andererseits in jedem Koordinatensystem alle Geschwindigkeiten kleiner als $|c|$ sind. Dies zeigt wieder (ebenso wie der analoge Fall mit der Dichte, die überall endlich und im Mittel Null

1) Dies alles steht im Einklange mit unserem früheren Ergebnis, daß bei Proportionalität der Radien und Massen (die für das Gleichbleiben der Relativgeschwindigkeiten der Systeme in bezug auf das nächst höhere im stabilen Zustand erforderlich ist) die Potentialdifferenz gegenüber dem Unendlichen *nicht* endlich bleibt. Wie wir im ersten Teile ausgeführt haben, ist jedoch ihr Endlichbleiben nicht physikalisch notwendig.

ist), daß durch Grenzübergang gewonnene Mittelwerte für eine unendliche Welt zu scheinbaren Paradoxien führen können.

Da die Systeme im allgemeinen in bezug auf ein System von viel höherer Ordnung der Lichtgeschwindigkeit nahekommende Geschwindigkeiten, jedoch von unbestimmter Richtung, haben, so folgt, daß, von vorübergehenden Ausnahmen abgesehen, bei Übergang zu höheren Systemen die Geschwindigkeit der Schwerpunkte in bezug auf irgendein bestimmtes Koordinatensystem sich immer mehr der Lichtgeschwindigkeit nähern, in der Richtung aber sich beständig ändern wird.

Damit ist also gezeigt, daß unsere strenge Forderung über die Schwankung der Geschwindigkeiten bei Übergang zu höheren Systemen auf das vollkommenste erfüllt ist. Es ergibt sich dabei nicht bloß kein bestimmtes Koordinatensystem, sondern, wenn wir ein beliebiges Koordinatensystem annehmen, so ist die Grenze der Schwankung der Geschwindigkeiten der baryzentrischen Koordinatensysteme beim Übergang zu immer höheren materiellen Systemen nicht kleiner als c. Dies ist, wie wir gesehen haben, die Bedingung dafür, daß keines der Inertialsysteme vor dem anderen durch die Materieverteilung im mindesten bevorzugt wird. Diese Bedingung ist offenbar bloß bei einem *unendlichen* materiellen Universum, d. h. bei unendlicher Zahl der materiellen Elemente (*Sterne*, *Atome*) erfüllbar, denn nur in diesem Fall können alle Sterne in bezug auf jedes der Inertialsysteme einerseits eine *kleinere* Geschwindigkeit als eine bestimmte Grenzgeschwindigkeit haben und andererseits der Mittelwert der Geschwindigkeiten für die ganze Welt *gleich* diesem Grenzwert sein.

Da die Sterne in bezug auf die Schwerpunkte übergeordneter Systeme von hoher Ordnung der Lichtgeschwindigkeit nahekommende Geschwindigkeiten haben, so haben sie in bezug darauf auch kolossale Massen.[1]) Die mittlere Geschwindigkeit eines Sternes ist in bezug auf den Schwerpunkt des Systems n ter Ordnung v_n, seine Masse ist daher $m\beta_{v_n} = m\beta_v^n$. Wenn jedes System aus N Systemen der nächstniederen Ordnung besteht, so ist also die Gesamtmasse des Systems n ter

1) Falls man im Sinne des allgemeinen Relativitätsprinzips eine Abhängigkeit der Größe der trägen Massen von den umgebenden Massen annimmt, dann müßten jene allerdings nicht in demselben Maße wachsen, wie nach dem folgenden Ergebnis.

Ordnung: $m\,\beta_\varphi^n N^n$. Trotz dieser großen Masse ist aber die Dichte doch sehr klein, da, wie wir ja schon oben gesehen haben, die linearen Dimensionen der Systeme im gleichen Verhältnisse wachsen, ihre Dichten also umgekehrt dem Quadrate derselben proportional sind. Damit bleiben aber alle früheren Überlegungen gültig.

Was die Gravitation betrifft, so ist freilich, wenn wir als Koordinatenursprung immer denselben Stern, etwa unsere Sonne, wählen (was wir ja müssen, wenn wir die Gravitationsbetrachtung für die ganze Welt durchführen), die Masse des Systems n ter Ordnung noch um $\beta_{v_n} = \beta_\varphi^n$ größer, da in bezug auf jenen Stern der Schwerpunkt des Systems n ter Ordnung die Geschwindigkeit v_n hat. Dennoch genügt nach dem Charlierschen Resultat die Proportionalität des Radius zu $m\,\beta_\varphi^n N^n$ weitaus, da nach diesem zur Erfüllung des „Seeligerschen Kriteriums" die Massen noch dem *Quadrat* des Radius proportional sein dürfen.

Wir haben also erkannt, daß eine Materieverteilung möglich ist, bei der nicht bloß die gewöhnlich gegen die Annahme einer räumlich unendlichen Welt erhobenen Einwände hinfällig werden, sondern auch das Problem gelöst wird, durch die kosmische Materieverteilung eine Gesamtheit in bezug aufeinander gleichförmig bewegter Koordinatensysteme zu bestimmen, ohne in dieser einem bestimmten Koordinatensysteme eine ausgezeichnete Stellung anzuweisen. Wie wir gesehen haben, ist das Problem der Inertialsysteme auch für die allgemeine Relativitätstheorie vorhanden. Die Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, ohne das spezielle Relativitätsprinzip auch nur im geringsten einzuschränken, scheint uns ein großer Vorzug der angenommenen Materieverteilung.

Wien.

(Eingegangen 26. Januar 1922.)

(Mit Änderungen und Zusätzen bis 15. Mai 1922.)

Nachschrift nach Abschluß der Korrektur, 27. Juni 1922. Vor kurzem erschien eine neue Arbeit Charliers über die unendliche Welt.[1]) Es

1) C. V. L. Charlier, „How an infinite World may be built up", Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik. 16. Nr. 22. 1922.

wird darin, ebenso wie in der früheren, die „molekularhierarchische" Materieverteilung angenommen. Als notwendig wird wieder das Endlichbleiben der Helligkeiten und der Anziehungskräfte verlangt. Was die Bedingung für das erste betrifft, so ergibt sich nunmehr (in Übereinstimmung mit dem Verfasser) das gleiche Resultat wie für das zweite. Die Forderung des „Geschwindigkeitskriteriums" wird diesmal stillschweigend übergangen. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeiten, welche Körper durch Hineinstürzen aus dem Unendlichen in ein System erlangen, wird wieder von den Systemen höherer Ordnung abgesehen. Es wird übrigens erwähnt (a. a. O. S. 9), daß dabei unter „Unendlichkeit" die Entfernung bis zum nächsten System gleicher Ordnung verstanden werden mag.

Wenn auch, wie Verfasser dieser Abhandlung ausgeführt hat, die Erfüllung des „Geschwindigkeitskriteriums", bzw. das Endlichbleiben der Potentialdifferenz gegen das Unendliche, nicht notwendig ist, so hat er doch verschiedene Gründe dafür angeführt, daß eine stärkere Konvergenz der Dichte als nach der neuesten Arbeit Charliers herrsche, nämlich Proportionalität zu $1/r^3$, wie dies auch Charlier früher angenommen hatte. Wenn die Welt, wie Charlier jetzt lehrt, gebaut ist, dann müßte bereits ein Körper, der in unser Milchstraßensystem aus dem) nächsthöheren eindringt, eine sehr hohe Relativitätsgeschwindigkeit haben.[1] Allerdings läßt sich annehmen, daß sich ein solcher Fall so selten ereignete, daß er unserer Beobachtung entgeht.

Charliers Abhandlung bringt zahlreiche interessante astronomische Beobachtungsdaten, die sich durch die Annahme erklären lassen, daß die Spiralnebel ein System zweiter Ordnung bilden, das in den berechneten Größenverhältnissen zu unserem Milchstraßensystem steht. Für Charliers spezielle Annahme sprechen vor allem die großen Radialgeschwindigkeiten der Spiralnebel. Aber es ist ja nicht notwendig daraus zu schließen, daß bei molekularhierarchischem Weltaufbau die Relativgeschwindigkeiten in bezug auf das nächsthöhere System stets größer werden. Es könnte sich hier bloß um eine Ausnahme im Verhältnis der Systeme erster zu denen zweiter Ordnung handeln.

Die Ergebnisse des Verfassers über die Bestimmung der Inertialsysteme ohne Auszeichnung eines bestimmten unter ihnen bleiben auch in Geltung, wenn die Welt nach Charliers Annahmen gebaut ist. Die Geschwindigkeiten der Systeme in bezug auf das nächsthöhere wachsen nach seinen Ergebnissen nie die Quadratwurzeln der Radien.[2]) Die Winkelgeschwindigkeiten der Rotation der Systeme müssen daher wie

---

1) Nach der Hypothese des Verfassers würde ein Körper, der in das Milchstraßensystem aus dem System zweiter Ordnung eindringt, im Mittel bloß ein doppelt so großes Geschwindigkeitsquadrat besitzen als die Körper innerhalb des Milchstraßensystems.

2) Sie sind $\sqrt{\frac{M_i}{R_i}}$ proportional. M_i ist aber proportional R_i^3.

$r^{-1/2}$ abnehmen (nach dem Verfasser wie r^{-1}), so daß sich ein Limes in bezug auf die Rotation ergibt. Was die translatorische Bewegung betrifft, so besteht natürlich auch in Charliers Welt *kein* Limes. Nach seinen Annahmen müssen ja die Relativgeschwindigkeiten noch viel rascher über alle Grenzen wachsen, bzw. sich der Grenze c nähern.

Ferner brachte vor kurzem E. Borel eine interessante Konstruktion.[1]) Er betrachtet die Mannigfaltigkeit der Punkte, die bei kartesischen Koordinaten durch jene ganze Zahlen bezeichnet werden, die bloß aus den Ziffern 1 und 0 bestehen. Diese Mannigfaltigkeit zeigt eine Art von molekularhierarchischem Aufbau. Sie besitzt natürlich im Ursprung einen Schwerpunkt.[2])

---

1) E. Borel, „Définition arithmétique d'une distribution des masses s'étendant à l'infini et quasipériodique avec une densité moyenne nulle". Compt. rend. 174. S. 977. 1922.

2) Verfasser hat im ersten Teil bewiesen, daß molekularhierarchische Mannigfaltigkeiten ohne Schwerpunkt möglich sind und hat unter speziellen Annahmen gezeigt, daß dabei die Menge der Mannigfaltigkeiten ohne Schwerpunkt die Mächtigkeit des Kontinuums, die mit Schwerpunkt Abzählbarkeit besitzt.

2. *Bewegung und Ladung der Elektrizitätsträger im Zylinderkondensator;* *von Walther Deutsch.*

Die Ermittlung der Ladung, die kleine, in einem Gase suspendierte Träger in einem homogenen elektrischen Feld annehmen, wenn das sie umgebende Gas durch fremde Ionisationsquellen beeinflußt ist, wurde vor einiger Zeit von Hauer[1]) behandelt. Hauer konnte zeigen, daß die in seinen Versuchen erzielte Wanderungsgeschwindigkeit auf Grund einer Ladung der Träger erfolgte, die weder durch Influenzwirkung in dem durch Raumladung etwas modifizierten elektrischen Felde, noch durch den direkten Anprall der Ionen, sondern nur durch die infolge des Gasdruckes (Wärmebewegung) auf den Träger angeschleuderten Ionen erklärt werden konnte.

Geschieht die Erzeugung der Ionen durch selbständige Entladung, z. B. durch die Stoßionisation in einem auf genügend hohe Potentialdifferenz gebrachten Zylinderkondensator mit geringem inneren Radius, so liegen bekanntlich[2]) in den Fällen der bei Versuchen üblichen Abmessungen die Wanderungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von einigen Zentimetern pro Sekunde.

Zweck der folgenden Untersuchung ist es nun, die hohen Ladungen, die diese Wanderungsgeschwindigkeit bedingen, auf Grund der bereits von Hauer gemachten Annahmen auch für den Fall der Stoßionisation zu erklären und die Zahl der Elementarladungen für Träger verschiedener Größe herzuleiten.

Wir betrachten zunächst die Vorgänge, die sich in der nächsten Nähe der Innenwandung des äußeren Zylinders abspielen. Die Feldstärke sei dort F. Versteht man unter J

1) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. 61. S. 303. 1920.

2) Vgl. die Arbeiten von W. W. Strong, Ann. d. Phys. 48. S. 251. 1915; Trans. Am. Inst. Electr. Eng. Vol. 32. p. 1305—1314. June 1913 und Journ. Franklin Inst. Vol. 174. p. 259—268. Sept. 1912, sowie: Nesbit, Proc. of the Am. Inst. of Electr. Eng. Vol. 34. p. 507—522. April 1915.

die auf die Längeneinheit des Zylinderkondensators entfallende Stromstärke und unter K die Beweglichkeit der zur Zylinderwandung strömenden Ionen — der ganze Innenraum des Zylinderkondensators bis auf eine sehr geringe am Innenleiter liegende Schicht ist ja bekanntlich erfüllt von Ionen eines Vorzeichens — so gilt annähernd[1])

$$F = \sqrt{\frac{2J}{K}}. \tag{1}$$

Schwebt ein Träger, der mit x Einheitsladungen e geladen ist, und den wir im folgenden der Einfachheit halber als kugelförmig annehmen wollen, in dem Felde F, so kann seine Geschwindigkeit c ermittelt werden, indem man je nach der Größe dieses Teilchens, die auf ihn einwirkende Kraft $F \cdot x \cdot e$ der aus dem Stokesschen Gesetz, bzw. aus dem für kleine Träger korrigierten Stokesschen Gesetz ermittelten Reibungskraft, bzw. der aus der kinetischen Gastheorie berechneten Reaktionskraft gleichsetzt.[2]) Da es uns im folgenden nur um Träger zu tun ist mit Radien über 10^{-6} cm, so ist das Stokessche Gesetz für uns verwendbar.

Es handelt sich nun darum, die Zahl x der Ladungen, die ein Träger vom Radius r in dem Felde der Stoßionisation aufnimmt, zu ermitteln. Dazu ist zunächst die Kenntnis der Ionenkonzentration n notwendig, in der dieser am Rande des Zylinders schwebende Körper sich befindet. Nun ist die Verteilung der Raumladung zwar bekannt[3]), es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die durch die Stoßionisation auftretenden Gasströmungen infolge des Gesetzes der Kontinuität nicht überall der Richtung des elektrischen Feldes folgen, so daß im Innern des Zylinderkondensators Gaswirbel entstehen, die eine exakte Berechnung der Raumladung undurchführbar

1) Genauer:

$$F = \sqrt{\frac{2J}{K} + X_1^2 \left(\frac{r}{R}\right)^2},$$

wo X_1 die Feldstärke am Innenzylinder (Draht) r, R die Radien am Innenzylinder und am Außenzylinder bedeuten. S. z. B. Thomson, El. Durchgang in Gasen, herausgegeben v. Marx, Leipzig 1906. S. 430 und Marx, Handbuch der Radiologie, Leipzig 1920. I. S. 348.

2) Über die entsprechenden Formeln und Geltungsbereiche s. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 699. 1920.

3) Vgl. Anm. 1, S. 336.

erscheinen lassen. Wenn wir aber — was im folgenden angenommen wird — einen Zylinderkondensator von im Vergleich zu seinem Durchmesser sehr großer Länge voraussetzen, so werden wir, wenn die Gesamtheit der Innenoberfläche des äußeren Zylinders ins Auge gefaßt wird, im Mittel dort doch eine Ionendichte erhalten, die der errechneten entspricht. Die spezifische Ladungsdichte $q = ne$ ist dann:

$$q = \frac{J}{2\pi RKF},$$

wo R den Innenradius des äußeren Zylinders bedeutet. Mithin ist:

$$n = \frac{J}{2\pi RKFe}. \tag{2}$$

Wenn man nun darangeht, die Zahl der sekundlichen Zusammenstöße zu berechnen, die der Träger teilweise durch die eigene, teilweise durch die Wärmebewegung der ihn umgebenden Molekel erfährt, so muß man wieder unterscheiden zwischen sehr kleinen Trägern, bei denen die Brownsche Bewegung noch in Betracht kommt und solchen, die nur dem Gasdruck der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt sind. Für die ersteren gilt bekanntlich:

$$z = 4n\pi s^2 u \sqrt{\frac{m}{M}}, \tag{3}$$

wo z die sekundliche Stoßzahl,
s die Radiensumme von Molekel und Teilchen,
u die mittlere Molekulargeschwindigkeit,
m die Masse der Molekel,
M „ „ des Suspensionskörpers
bedeutet.

Für die größeren Radien gilt:

$$z = 4r^2\pi\nu, \tag{4}$$

wo ν die aus der kinetischen Gastheorie und aus der Loschmidtschen Zahl $N = 2{,}64 \cdot 10^{19}$ (Millikan, Fletcher, Regener 1911) zu errechnende Stoßzahl pro Sekunde und pro qcm bedeutet:

$$\nu = \frac{Nu}{6}. \tag{5}$$

Für den Trägerradius $5 \cdot 10^{-7}$ cm ergibt die Fl. (3) nur noch den 20. Teil von Fl. (4), weshalb wir die letztere für das Folgende ausschließlich zugrunde legen.

Da von den im ccm enthaltenen N Molekeln nur der Bruchteil n/N Ladungen besitzen, so geht aus den Formeln (2), (4) und (5) hervor, daß die Zahl y der in der Sekunde auf das Teilchen stoßenden Ionen

$$y = \frac{F r^2 u}{6 R e} \tag{6}$$

beträgt.

Im Mittel stößt jedes einzelne Gasion mit der aus der kinetischen Gastheorie bekannten Stoßenergie

$$L = \frac{m u^2}{2}$$

gegen den geladenen Träger, und es wird sowohl auf die Ladung als auch auf die Stoßenergie L, als auch auf die Größe des Teilchens ankommen, ob das Gasion im Verlaufe der Bewegung den Träger berührt und dort seine Ladung abgibt oder nicht.[1])

Nun kann die mittlere Stoßenergie L — wie ich im folgenden zeigen werde — nicht im entferntesten als Maßstab für die Aufladung des Trägers dienen: es wird nämlich, je länger man die Beobachtung ausdehnt, oder besser, je länger der Träger in der Ionenatmosphäre befindlich ist, die Möglichkeit wachsen, daß er auch in die Stoßsphäre von Molekeln gelangt, die eine größere (v) als die mittlere Geschwindigkeit (u) besitzen. Das Verhältnis v/u kann in erster Annäherung auf folgende Weise bestimmt werden: Ist der Suspensionskörper τ Sekunden dem Einfluß eines ionisierten Gases ausgesetzt, so empfängt er somit $y\tau$ Stöße. Der größte Bruchteil dieser $y\tau$ Stöße wird einem gewissen Bereich der mittleren Energie L angehören. Ein sehr viel kleinerer Bruchteil wird einem Bereich von Energien zukommen, die größer als L sind, und die Gesamtheit aller Energien, die größer ist als eine gewisse Energie L' bleibt nur noch für einen einzigen Stoß reserviert; diesem kommt also der Bruchteil $1/y\tau$ zu.

L' bildet die Grenze der möglichen Stoßenergien bei $y\tau$ Stößen. Ihr entspricht die aus der Maxwellschen Geschwin-

1) J. Perrin, Die Atome, Dresden und Leipzig 1920. S. 157.

digkeitsverteilung hervorgehende molekulare Geschwindigkeit $\pm v'$. Die gesamte Zahl der Zusammenstöße $y\tau$ ist:

$$y\tau = y\tau \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\frac{v}{u}\right)^2 e^{-\left(\frac{v}{u}\right)^2} dv.$$

Es wird also gemäß dem vorhergehenden der Bruchteil $1/y\tau$, der der gesuchten Geschwindigkeitsgrenze entspricht, in folgender Weise erhalten:

$$\frac{1}{y\tau} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{v'}^\infty \left(\frac{v}{u}\right)^2 e^{-\left(\frac{v}{u}\right)^2} dv. \tag{7}$$

Setzt man das Geschwindigkeitsverhältnis:

$$\frac{v}{u} = \varphi, \tag{8}$$

so ist:

$$\lg \frac{\sqrt{\pi}}{4y\tau u} = \lg \int_\varphi^\infty \varphi^2 e^{-\varphi^2} d\varphi. \tag{9}$$

Die rechte Seite von (9) gibt für Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen 2 und 6, also für Energieverhältnisse zwischen 4 und 36 annähernd folgende Werte:

Tabelle 1.

φ	2	3	4	5	6
$\lg \frac{4y\tau u}{\sqrt{\pi}}$	4,41	9,22	16	25	36

Es ist mithin ohne weiteres möglich das Verhältnis L'/L zu berechnen. Eine Annäherung, mit der wir uns im folgenden für Werte von L' zwischen 16 und 36 begnügen werden, ist — wie man aus den Zahlen der Tabelle sieht — gegeben durch die Formel:

$$\varphi^2 = \frac{L'}{L} = \lg \frac{4y\tau u}{\sqrt{\pi}}$$

oder

$$L' = L \lg \frac{4y\tau u}{\sqrt{\pi}}$$

oder mit Rücksicht auf (6):

$$L' = L \lg \frac{2\tau}{3\sqrt{\pi e}} \cdot \frac{Fu^2 r^2}{R}. \tag{10}$$

Hier hat die Größe

$$\frac{R}{2\,\tau\,F} = w \tag{11}$$

eine anschauliche Bedeutung; da man nämlich die Feldstärke im Innern des Zylinderkondensators angenähert als konstant ansetzen darf[1]), so bedeutet w die mittlere Geschwindigkeit, die die Träger während ihrer Wanderung im Felde von 1 (cgs) annehmen. Diese Größe ist zwar durch diese Gleichung (11) nicht sehr genau bestimmt; sie spielt jedoch in Gleichung (10) nur eine untergeordnete Rolle, und nur ihre Größenordnung hat auf das Verhältnis von L'/L einen wesentlichen Einfluß. Man erhält demnach aus (10):

$$L' = L \lg \frac{1}{8\sqrt{\pi\, e}} \cdot \frac{u^2 r^2}{w}. \tag{12}$$

Nunmehr ist es uns möglich, darüber zu entscheiden wieviele Elementarladungen ein Träger vom Radius r in der Zeit τ aufzunehmen vermag. Wenn sich das Gasion mit der Ladung e und der Träger mit der Ladung xe bis auf eine Entfernung ϱ (Abstand zwischen Oberfläche des Trägers und dem Schwerpunkt des Gasions) genähert haben, so ist die Coulombsche Abstoßung:

$$\frac{x\,e^2}{(r+\varrho)^2}.$$

Ist der Träger groß im Vergleich zur Gasmolekel, so kann man bei geringer Entfernung ϱ das Gesetz der elektrischen Bilder in der Weise zur Anwendung bringen, daß man die Oberfläche des Trägers als ebene Spiegelfläche betrachtet. Die Anziehung des Gasions durch die Influenzladung im Träger hat dann annähernd die Größe:

$$\frac{e^2}{4\,\varrho^2}$$

und wenn sie die Coulombsche Abstoßung überwinden soll, so muß sein:

$$\frac{x\,e^2}{(r+\varrho)^2} = \frac{e^2}{4\,\varrho^2}. \tag{13}$$

---

1) Nämlich $= \sqrt{\frac{2J}{K}}$ solange $\frac{\varrho}{r} \gg 1$, wo ϱ den Radius eines beliebigen Punktes im Kondensator bedeutet; vgl. Anm. 1, S. 336.

In diesem kritischen Abstand ϱ muß es sich entscheiden, ob die Energie L' ausreicht, um die potentielle Energie der Coulombschen Abstoßung zu überwinden oder nicht. Im Grenzfall muß also sein:

$$\frac{x e^2}{r+\varrho} - \frac{e^2}{2\varrho} = L', \tag{14}$$

oder nach Einführung eines Koeffizienten α:

$$\frac{L'}{e} = \frac{x e}{r+\varrho} - \frac{e}{2\varrho} = \frac{x e \alpha}{r}. \tag{15}$$

Aus (13) folgt dann:

$$\frac{r}{\varrho} = 2\sqrt{x} - 1$$

und hieraus:

$$\alpha = \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{x}}\right)\left(1 - \frac{1}{\sqrt{x}}\right). \tag{16}$$

Setzt man den Wert aus (15) in (12) ein, so erhält man schließlich:

$$x e = \frac{L r}{e \alpha} \lg \frac{1}{3\sqrt{\pi e}} \frac{u^2 r^2}{w}. \tag{17}$$

Die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit c am Rande des zylindrischen Feldes erhält man nun leicht aus der Stokesschen Formel zu:

$$c = \frac{L F}{6\pi\eta e \alpha} \lg \frac{1}{3\sqrt{\pi e}} \frac{u^2 r^2}{w}, \tag{18}$$

wo η die Reibungskonstante des gasförmigen Mediums ist. Hier ist wieder $\frac{c}{F} = w$ die Wanderungsgeschwindigkeit bezogen auf die Feldstärke 1 (cgs), und es ergibt sich schließlich:

$$w = \frac{L}{6\pi\eta e \alpha} \lg \frac{1}{3\sqrt{\pi e}} \frac{u^2 r^2}{w}. \tag{19}$$

Fügt man den Gleichungen (16) und (19) noch die aus dem Stokesschen Gesetz folgende Formel:

$$x e = 6\pi\eta r w \tag{20}$$

hinzu, so entsteht für jedes gegebene r ein System von 3 Gleichungen mit den drei Unbekannten w, α und x.

Die Lösung dieser Gleichungen für Träger bis zu $3 \cdot 10^{-7}$ cm ergibt für Luft ($L = 6 \cdot 10^{-14}$ (cgs); $\eta = 17 \cdot 10^{-5}$ (cgs); $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ (cgs); $u = 5 \cdot 10^4$ cm/sec):

Tabelle 2.

r cm	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$3{,}15 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	ca. $6 \cdot 10^{-8}$
x	8300	690	51	ca. 4	—	—	—
w cm/sek.	1,05	0,95	0,86	1,02	1,45	155	450

Die Zahl 1,45 ist nur ein Näherungswert, weil er schon an der Grenze der Gültigkeit der für L'/L abgeleiteten Formel (10) liegt; immerhin ergibt sich für diesen Wert:

$$\frac{L'}{L} = 12{,}2,$$

während der Beginn des Gültigkeitsbereiches des nach Gleichung (10) angesetzten quadratischen Gesetzes gemäß Tab. 1 zwischen die Werte 9,22 und 16 fällt. Hingegen ist die Zahl 155 der obigen Tabelle nicht mehr richtig, da für den Radius 10^{-7} cm schon Gleichung (3) benutzt werden muß. Wir sind trotzdem in der Lage, einen letzten Punkt für die Abhängigkeit zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Teilchengröße zu finden; da wir nach den Untersuchungen Lenards[1]) wissen, daß die in nebelkernfreier Luft gemessene Ionengeschwindigkeit von 1—2 cm/sec/Volt/cm einem drei- bis fünffachen Luftmolekülradius entspricht, also etwa dem Radius $6 \cdot 10^{-8}$ cm. Es ist also in diesem Falle $w = K$ (für Luft ca. 450 cm/sec/cgs.).

Aus der obigen Tabelle entnimmt man zunächst das überraschende Resultat, daß von $r = 10^{-3}$ cm bis zu einem 10,000 mal größeren Radius, also bis tief hinein ins ultramikroskopische Gebiet, die Wanderungsgeschwindigkeit nur zwischen den Werten 0,85 und 1,4 variiert. (Vgl. die folgende Fig. 1, worin $r = 10^{-\mu}$).

Es ist im Hinblick auf die Versuche, auf die bereits in Anm. 2, S. 335 hingewiesen wurde, noch interessant zu untersuchen, welche Erscheinungen eintreten, wenn das Gas den Zylinderkondensator gleichförmig durchströmt (v cm/sec). Es ist leicht einzusehen, daß dann im Prinzip an den vorhin erhaltenen Resultaten nichts geändert wird. Hat jedoch die Zylinderwandung, wie in den oben erwähnten Versuchen, die Eigenschaft, die ankommenden Träger dauernd festzuhalten, so wird

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 665. 1920.

mit wachsendem Abstand ($x = vt$) von der Einströmungsstelle die „Trägerkonzentration“ (m) des Gases abnehmen.

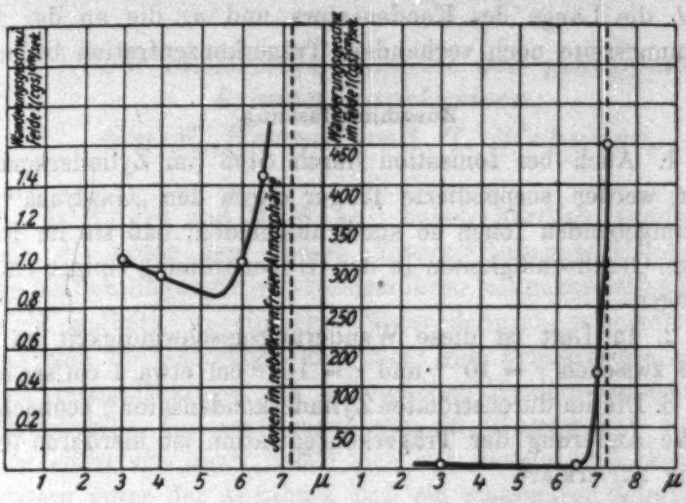


Fig. 1. $r = 10^{-\mu}$)

Ist die ursprüngliche Trägerkonzentration n_0 und nehmen wir an, daß sich durch Wirbelung, elektrischen Wind usw. diese an allen Stellen x auf den betreffenden Querschnitt gleichmäßig verteilt, so gilt für den Innenrand des äußeren Zylinders:

$$-dn = nc\,dt = n\frac{c}{v}dx,$$

wenn dort c die Wanderungsgeschwindigkeit im Felde F und dt die Zeitänderung bedeutet, während der die an der Stelle x herrschende Trägerkonzentration sich um den Betrag $-dn$ ändert. Ist ferner $N = R^2\pi n$ die pro Längeneinheit auf den ganzen Querschnitt entfallende Trägermenge, so ist deren Abnahme längs dx:

$$dN = R^2\pi\,dn = -2R\pi n\frac{c}{v}dx$$

oder

$$dn = -n\frac{2c}{Rv}dx,$$

woraus folgt:

$$n = n_0 e^{-\frac{2c}{Rv}x} \tag{21}$$

oder

$$n_L = n_0 e^{-\frac{2Fw}{Rv}L}, \tag{22}$$

wo L die Länge des Kondensators und n_L die an der Ausströmungsseite noch vorhandene Trägerkonzentration bedeutet.

Zusammenfassung.

1. Auch bei Ionisation durch Stoß (im Zylinderkondensator) werden suspendierte Träger durch den „Gasdruck" der sie umgebenden Ionen so stark aufgeladen, daß sie im Felde 1 (cgs) Geschwindigkeiten in der Größenordnung einiger cm/sec erlangen.

2. In Luft ist diese Wanderungsgeschwindigkeit im Gebiete zwischen $r = 10^{-3}$ und $r = 10^{-6}$ cm etwa 1 cm/sec/(cgs).

3. Die im durchströmten Zylinderkondensator[1]) beobachtete starke Änderung der Trägerkonzentration ist hierdurch (Gleichung 22) erklärt.

Frankfurt a. Main, im April 1922.

---

1) Vgl. Anm. 2, S. 335.

(Eingegangen 12. April 1922.)

3. *Über einwellige Systeme mit gekoppelten Schwingungskreisen;* *von F. Harms und H. Niebauer.*

H. Vogel und M. Wien[1]) haben kürzlich gezeigt, daß man die unter dem Namen „Ziehen" bekannte Erscheinung, die bei Schwingungen von Senderröhren mit gekoppelten Kreisen leicht auftritt, in einfacher Weise dadurch vermeiden kann, daß man die Gitterkoppelung nicht vom Primärkreise, sondern vom Sekundärkreise des gekoppelten Senders erfolgen läßt. Theoretische Untersuchungen von W. Rogowski[2]) und von dem einen von uns[3]) haben sich mit diesem Fall beschäftigt, letztere unter der Annahme, daß ein stationärer Schwingungszustand möglich sei, und unter Beschränkung auf den stationären Zustand.

Hier soll zunächst eine andere Schaltung untersucht werden, nämlich diejenige, welche aus der gewöhnlichen Schaltung einer Senderröhre mit einfachem Schwingungskreis hervorgeht, wenn man in ihren Gitterkreis noch einen Kondensator einfügt (Fig. 1). Es wird lediglich der Anschwingvorgang betrachtet, und zwar wird untersucht, ob in dem in Fig. 1 skizzierten System eine periodische Schwingung mit *wachsender* Amplitude möglich ist, d. h. ob die Differentialgleichungen des Problems eine Lösung von der Form $e^{(\lambda+i\omega)t}$ haben können, in welcher λ positiv ist. Es zeigt sich, daß es eine solche Lösung gibt, aber *nur eine*. Eine zweite, mit abweichender Wellenlänge, erhält man aber dadurch, daß man den Wickelungssinn der Gitterkoppelungsspule vertauscht. Der Fall ist also

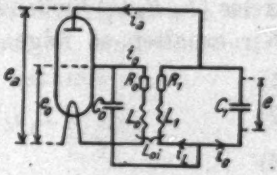


Fig. 1.

1) H. Vogel u. M. Wien, Ann. d. Phys. **62**. S. 247. 1920.
2) W. Rogowski, Arch. d. Elektrotechnik **10**. S. 1—30. 1921.
3) F. Harms, Ann. d. Phys. **66**. S. 41. 1921.

ganz analog dem von Vogel und Wien experimentell untersuchten, welcher hier im Abschnitt II wegen des Zusammenhangs mit dem ersten Fall ebenfalls behandelt werden soll.[1]) In beiden Fällen ließ sich eine Diskussion nur durchführen, wenn die Dämpfungsglieder so klein angenommen werden durften, daß ihre zweiten und höheren Potenzen gegen die Quadrate der Schwingungszahlen vernachlässigt werden konnten. Das hat zur Folge, daß für die Schwingungszahlen sich diejenigen ergeben, welche die ungedämpft schwingenden Systeme als Koppelungsschwingungszahlen haben würden. Für den stationären Zustand lassen sich nach einer kürzlich[2]) angegebenen Methode die Schwingungszahlen ohne diese Vernachlässigung berechnen, sie werden sich aber nur bei größeren Dämpfungen merklich von den Koppelungsschwingungszahlen des ungedämpften Systems unterscheiden.

I. Einfacher Sender mit abstimmbarem Gitterkreis.

Der Ansatz unterscheidet sich von dem für den einfachen Röhrensender in der gewöhnlichen Form nur dadurch, daß der Strom im Gitterkreise i_0 nicht vernachlässigt wird. Wohl wird der Elektronenstrom zwischen Gitter und Glühfaden als klein betrachtet, nicht aber der in der Gitterspule fließende durch den Kondensator C_0 geschlossene Strom, und es darf deshalb auch seine Rückwirkung auf den im Schwingungskreise ($L_1 R_1 C_1$) fließenden Strom nicht unberücksichtigt bleiben. Wir erhalten so folgende Ausgangsgleichungen:

$$i_a = i_c + i_L, \tag{1}$$

$$L_1 i_L' + R_1 i_L + L_{01} i_0' = e, \tag{2}$$

$$\frac{1}{C_1}\int i_0\, dt = e, \tag{3}$$

$$L_0 i_0' + L_{01} i_L' + R_0 i_0 = -e_0, \tag{4}$$

$$\frac{1}{C_0}\int i_0\, dt = e_0, \tag{5}$$

$$e_a = -e, \tag{6}$$

$$i_a = S e_0 + \frac{1}{R_i} e_a = S e_0 - \frac{1}{R_i} e. \tag{7}$$

1) Ausführlich sind beide Fälle mit einer Reihe von Zahlenbeispielen und graphischen Darstellungen behandelt bei H. Niebauer, Diss. Würzburg 1921.

2) F. Harms, Ann. d. Phys. 66. S. 41. 1921.

Aus diesen 7 Gleichungen erhält man zunächst 2 Differentialgleichungen für i_0 und i_L:

$$(8)\quad \left\{ \begin{aligned} &-C_1 L_{01} i_0'' - \left(S L_0 + \frac{L_{01}}{R_i}\right) i_0' - S R_0 i_0 = C_1 L_1 i_L'' \\ &\quad + \left(C_1 R_1 + S L_{01} + \frac{L_1}{R_i}\right) i_L' + \left(1 + \frac{R_1}{R_i}\right) i_L, \end{aligned} \right.$$

$$(9)\quad L_0 i_0'' + R_0 i_0' + \frac{1}{C_0} i_0 = - L_{01} i_L''.$$

Setzt man in diesen Gleichungen

$$(10)\quad i_0 = N e^{(\lambda + i\omega)t}; \qquad i_L = M e^{(\lambda + i\omega)t},$$

so erhält man für λ und ω folgende Gleichungen aus (8) und (9):

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} &L_{01}(\lambda + i\omega)^2 \left[\left(S L_0 + \frac{L_{01}}{R_i}\right)(\lambda + i\omega) + C_1 L_{01}(\lambda + i\omega)^2 + S R_0\right] \\ &= \left[1 + \left(C_1 R_1 + S L_{01} + \frac{L_1}{R_i}\right)(\lambda + i\omega) + C_1 L_1 (\lambda + i\omega)^2\right] \\ &\qquad \cdot \left[L_0 (\lambda + i\omega)^2 + R_0 (\lambda + i\omega) + \frac{1}{C_0}\right]. \end{aligned} \right.$$

Die Gleichung zerfällt zunächst durch Abtrennung der reellen von den imaginären Bestandteilen in 2 Gleichungen, die jede noch λ und ω enthalten. Ihre Diskussion wird nur dadurch möglich, daß wir — allerdings ganz unbedenkliche — Vernachlässigungen einführen. Die Dämpfungskonstante λ wird von der Größenordnung von R_1/L_1 und R_0/L_0 und klein sein gegen ω; wir werden deshalb neben ω^2 die mit

$$\lambda^2, \qquad \lambda \frac{R_1}{L_1}, \qquad \lambda \frac{R_0}{L_0}, \qquad \frac{R_0 R_1}{L_0 L_1}$$

und höheren Potenzen dieser Ausdrücke multiplizierten Glieder weglassen.[1]) Ferner führen wir ein:

$$(12)\quad \omega_1^2 = \frac{1}{L_1 C_1}; \qquad \omega_0^2 = \frac{1}{L_0 C_0}; \qquad \varkappa^2 = \frac{L_{01}^2}{L_1 L_0}.$$

Dann lauten die aus (11) unter den angegebenen Vernachlässigungen entstehenden beiden Gleichungen:

$$(13)\quad (I)\quad \omega^4 (1 - \varkappa^2) - \omega^2 (\omega_1^2 + \omega_0^2) + \omega_1^2 \omega_0^2 = 0$$

1) Vgl. Diss. S. 8 und S. 11.

$$(14)\quad \begin{cases} \text{(II)} & -2\lambda[2\varkappa^2\omega^2+(\omega_1^2-\omega^2)+(\omega_0^2-\omega^2)] \\ & =\varkappa^2\frac{L_1}{R_i}\omega_1^2\omega^2+SL_{01}\omega_1^2\omega^2+C_0R_0\omega_0^2(\omega_1^2-\omega^2) \\ & +(C_1R_1+SL_{01})\omega_1^2(\omega_0^2-\omega^2)+\frac{L_1}{R_i}\omega_1^2(\omega_0^2-\omega^2). \end{cases}$$

In die Gleichung (II) führen wir noch den Wert von $\varkappa^2$ auf Gleichung (I) ein, dann erhalten wir folgenden Wert von λ:

$$(15)\quad \lambda=-\frac{\omega^2}{2}\,\frac{C_0R_0\frac{\omega_1^2-\omega^2}{\omega_1^2}+\left(C_1R_1+\frac{\omega_1^2}{\omega^2}\frac{L_1}{R_i}\right)\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}+SL_{01}}{\frac{\omega_1^2-\omega^2}{\omega_1^2}+\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}}.$$

Aus Gleichung (I) folgt, daß ω^2 entweder größer oder kleiner ist als ω_1^2 *und* ω_0^2; $\omega_1^2-\omega^2$ und $\omega_0^2-\omega^2$ haben also immer übereinstimmendes Vorzeichen; schreiben wir demnach

$$(16)\quad \lambda=-\frac{\omega^2}{2}\left[\frac{\mathfrak{A}}{\frac{\omega_1^2-\omega^2}{\omega_1^2}+\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}}+\frac{SL_{01}}{\frac{\omega_1^2-\omega^2}{\omega_1^2}+\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}}\right],$$

so ist das erste Glied in der Klammer stets positiv. Damit nun λ selbst positiv sein kann, wie es nötig ist, damit sich die entsprechende Schwingung aufschaukeln kann, muß das zweite Klammerglied *negativ* und dem absoluten Betrage nach größer als das erste sein. Zur Erfüllung dieser Bedingungen muß daher L_{01} das Vorzeichen wechseln, wenn $\omega_1^2-\omega^2$ und $\omega_0^2-\omega^2$ das Vorzeichen wechselt, und zwar muß sein:

$$(17)\quad \begin{cases} 1.\ L_{01}<0, & \text{wenn } \omega_1^2-\omega^2>0 \text{ und } \omega_0^2-\omega^2>0 \text{ ist,} \\ 2.\ L_{01}>0, & \text{wenn } \omega_1^2-\omega^2<0 \text{ und } \omega_0^2-\omega^2<0 \text{ ist.} \end{cases}$$

D. h. bei einem bestimmten Schaltungssinn der Gitterkoppelungsspule kann jeweils nur *eine* der beiden nach Gleichung (I) möglichen Schwingungen entstehen, und zwar gibt es für

$L_{01}<0$ nur die längere der beiden Koppelungswellen, ($\omega^2<\omega_0^2$ und ω_1^2)

$L_{01}>0$ nur die kürzere der beiden Koppelungswellen ($\omega^2>\omega_0^2$ und ω_1^2).

Die Beziehung zwischen Röhren- und Kreiskonstanten, die erfüllt sein muß, damit die Schwingungen „anschwingen", lautet in beiden Fällen, wie aus (16) folgt:

$$(18)\quad \left| S L_{01} \right| > \left| C_0 R_0 \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{\omega_1^2} + \left(C_1 R_1 + \frac{L_1}{R_i} \frac{\omega_1^2}{\omega^2} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2} \right|.$$

Da in dieser Gleichung aber natürlich ω^2 für die langwellige und die kurzwellige Schwingung verschiedene Werte hat, so brauchen nicht notwendig bei derselben Abstimmung beide Wellen durch einfaches Umschalten der Koppelungsspule herstellbar zu sein; im allgemeinen ist das auch nicht der Fall. Wichtig ist, daß die Bedingungen des Anschwingens nicht für beide Wellen gleichzeitig erfüllt sein können, *es gibt also bei dieser Schaltung stets nur eine einzige Welle, ein „Ziehen" oder „Springen" ist demnach hier ausgeschlossen.* Die Steilheit S und der innere Widerstand R_i[1]), wie sie in unseren Gleichungen auftreten, sind *konstante* Größen[2]) und zwar diejenigen, die durch die bekannten Gleichstrommessungen bestimmt werden können.

Ein Beispiel. Wir legen folgende Zahlenwerte zugrunde. $L_0 = 4 \times 10^5$ cm, $C_0 = 1360$ cm. $L_1 = 3{,}5 \times 10^5$ cm, C_1 variabel von 500—3000 cm; $S = 10^{-4}$ Ohm; $R_i = 10^5$ 1/Ohm; $\varkappa^2 = 0{,}02$.

In den Figg. 2a und 2b sind als Ordinaten die Werte von

$$\mathfrak{A} = C_0 R_0 \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{\omega_1^2} + \left(C_1 R_1 + \frac{\omega_1^2}{\omega^2} \frac{L_1}{R_i} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2}$$

aufgetragen, als Abszissen C_1. Als Parameter sind in 2a bei konstantem $R_1 = 10$ Ohm 4 Werte von $R_0 = 0$, 1, 10, 30 Ohm genommen, in 2b bei konstantem $R_0 = 1$ Ohm 6 Werte von $R_1 = 0$, 1, 10, 30, 60, 100 Ohm. Die horizontale Gerade bedeutet die Größe $S L_{01}$, die sich aus den angeführten Zahlenwerten zu $5{,}3 \times 10^{-9}$ berechnet. Solange die $\mathfrak{A}$-Kurven *unterhalb* der Geraden $S L_{01}$ liegen, sind die zugehörigen Schwingungen *möglich.*[3]) In den Figuren sind die beiden dem verschiedenen Koppelungssinn der Gitterspule entsprechenden $\mathfrak{A}$-Kurven gleichzeitig eingezeichnet; man hat aber daran zu denken, daß

1) H. Barkhausen, Jahrb. d. drahtl. Tel. 14. S. 2—4. 1919.
2) Vgl. dagegen F. Harms, Ann. d. Phys. 66. S. 41. 1921.
3) Vgl. F. Harms, Jahrb. d. drahtl. Tel. 15. S. 442—457. 1919.

bei einem Koppelungssinn immer nur eine dieser Schwingungen möglich ist. Wir entnehmen der Fig. 2a folgende Resultate:

1. Bei geringer Dämpfung sind die in der Figur mit I bezeichneten längeren Koppelungswellen in einem großen Bereich

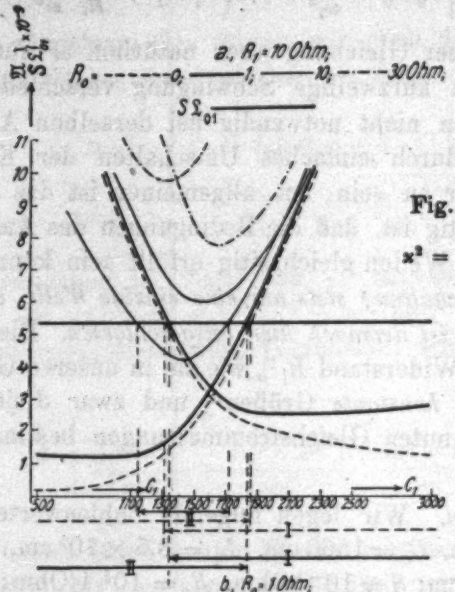


Fig. 2a.

$x^2 = 0{,}02$

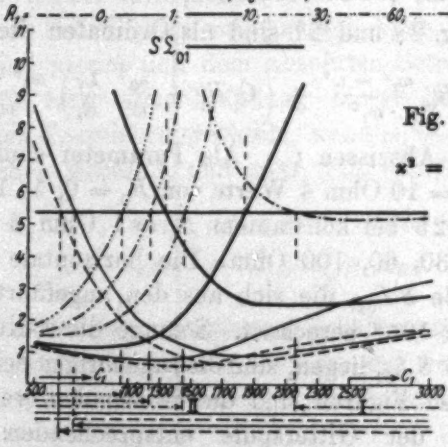


Fig. 2b.

$x^2 = 0{,}02$

von Kapazitäten möglich und zwar von großen Kapazitäten her bis zu einem Mindestwert der Kapazität (für $R_0 = 1$ Ohm bis zu etwa $C_1 = 1350$ cm). Die mit II bezeichneten kürzeren Koppelungswellen treten von kleinen Kapazitätswerten her bis

zu einer Höchstkapazität (für $R_0 = 1$ Ohm bis zu etwa 1830 cm) auf.

2. Der Bereich, in welchem die Wellen möglich sind, wird mit zunehmender Dämpfung von beiden Seiten her verengt, so daß z. B. bei dem in der Figur gewählten Werte von SL_{01} für $R_0 = 10$ Ohm die längeren Wellen überhaupt nicht mehr, die kürzeren nur in dem Kapazitätsbereich von etwa 1120 bis 1720 cm noch möglich sind; für größere Dämpfungen verschwinden die Wellen, und würden bei Vergrößerung von SL_{01} auf etwa 11×10^{-9} nur in den engbegrenzten Bereichen von C_1 = etwa 1100—1600 cm für die kürzere, von C_1 = etwa 1300—2200 cm für die längere Welle wieder erscheinen.

3. Durch Vergrößerung der Koppelung ändert sich nichts Wesentliches, nur werden dadurch die Bereiche, in welchen Wellen möglich sind, cet. par. erweitert.[1])

II. Ein gekoppeltes Röhrensendersystem, mit Gitterkoppelung vom Sekundärkreise aus.

Ein Schwingungssystem $(C_1 L_1 R)$, damit gekoppelt ein Sekundärkreis $(C_2 L_2 R_2)$, mit welchem die Gitterkoppelungsspule L_0 gekoppelt ist.

Die Ausgangsgleichungen sind nach Fig. 3, wobei der Gitterstrom i_0 vernachlässigt wird:

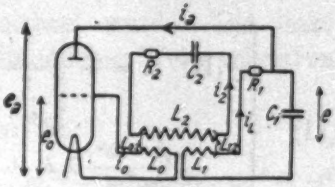


Fig. 3.

$$(1) \qquad i_a = i_C + i_L,$$

$$(2) \qquad L_1 i_L' + R_1 i_L + L_{12} i_2' = e,$$

$$(3) \qquad \frac{1}{C_1}\int i_C\, dt = e,$$

$$(4) \qquad L_2 i_2' + R_2 i_2 + L_{12} i_L' + \frac{1}{C_2}\int i_2\, dt = 0,$$

$$(5) \qquad e_0 = -L_{02} i_2',$$

$$(6) \qquad e_a = -e,$$

$$(7) \qquad i_a = S e_0 - \frac{1}{R_i} e.$$

---

1) Vgl. dazu H. Niebauer, Diss. Würzburg 1921. Figg. 1a bis 7a und 1b bis 7b.

Diese 7 Gleichungen führen ähnlich wie im Abschnitt I[1]) zu 2 Differentialgleichungen für i_L und i_2:

$$(8)\quad \begin{cases} C_1 L_{12} i_2'' + \left(S L_{02} + \frac{L_{12}}{R_i}\right) i_2' = - C_1 L_1 i_L'' \\ \qquad - \left(C_1 R_1 + \frac{L_1}{R_i}\right) i_L' - \left(1 + \frac{R_1}{R_i}\right) i_L, \end{cases}$$

$$(9)\quad L_2 i_2'' + R_2 i_2' + \frac{1}{C_2} i_2 = - L_{12} i_L''.$$

Setzt man in diesen $i_L = Me^{(\lambda+i\omega)t}$ und $i_2 = Ne^{(\lambda+i\omega)t}$, so erhält man ganz analog den Rechnungen des Abschnitts I durch Trennung von Reell und Imaginär 2 Gleichungen für ω und λ. Diese lassen sich wieder vereinfachen, wenn man neben ω^2 bezw. ${\omega_1}^2$ und ${\omega_2}^2$ die quadratischen Glieder

$$\lambda^2, \quad \lambda \frac{R_1}{L_1}, \quad \lambda \frac{R_2}{L_2}, \quad \frac{R_1 R_2}{L_1 L_2}$$

und höhere Glieder vernachlässigt. Es bleiben dann allein folgende Gleichungen übrig:

$$\left(\varkappa^2 = \frac{{L_{12}}^2}{L_1 L_2}\right)$$

$$(10)\quad (\mathrm{I})\quad (1 - \varkappa^2)\omega^4 - \omega^2({\omega_1}^2 + {\omega_2}^2) + {\omega_1}^2 {\omega_2}^2 = 0$$

$$(11)\quad \begin{cases} (\mathrm{II})\quad \lambda = - \left[\dfrac{\dfrac{\omega^2}{{\omega_2}^2} S \dfrac{L_{02} L_{12}}{L_2}}{\dfrac{2}{\omega^2}\left[\dfrac{{\omega_2}^2 - \omega^2}{{\omega_2}^2} + \dfrac{{\omega_1}^2 - \omega^2}{{\omega_1}^2}\right]} \right. \\ \left. + \dfrac{\dfrac{{\omega_2}^2 - \omega^2}{{\omega_2}^2} C_1 R_1 + \dfrac{{\omega_1}^2 - \omega^2}{{\omega_1}^2} C_2 R_2 + \dfrac{{\omega_2}^2 - \omega^2}{{\omega_2}^2} \cdot \dfrac{{\omega_1}^2}{\omega^2} \cdot \dfrac{L_1}{R_i}}{\dfrac{2}{\omega^2}\left[\dfrac{{\omega_2}^2 - \omega^2}{{\omega_2}^2} + \dfrac{{\omega_1}^2 - \omega^2}{{\omega_1}^2}\right]} \right]. \end{cases}$$

Für jeden der beiden aus (I) folgenden Werte von ω^2 hat die Differenz $({\omega_1}^2 - \omega^2)$ dasselbe Vorzeichen wie die Differenz $({\omega_2}^2 - \omega^2)$; das zweite Glied der rechten Seite von (11) ist also immer positiv. Damit λ positiv werden kann, wie es sein muß, wenn die zugehörige Schwingung sich aufschaukeln soll, muß also das erste Glied negativ sein und zwar:

$$(12)\quad L_{02} \cdot L_{12} \gtrless 0, \quad \text{wenn} \quad \omega^2 \gtrless {\omega_1}^2 \quad \text{und} \quad {\omega_2}^2 \quad \text{ist}.$$

---

1) H. Niebauer, Diss. Würzburg 1921. S. 10—12.

Ist also einmal ein bestimmter Sinn der Koppelungsspulen[1]), und zwar sowohl für die Koppelung L_{02} wie für L_{12} gewählt, also das Vorzeichen von $L_{02}\,L_{12}$ bestimmt, so ist nach (12) nur eine einzige Welle, entweder die längere oder die kürzere der beiden Koppelungswellen, möglich. Die andere Welle kann dann, falls sie überhaupt möglich ist, erhalten werden, wenn man die Koppelung L_{02} oder L_{12} umschaltet. *Es gibt also auch hier kein „Ziehen“*, was mit den experimentellen Befunden von M. Wien und H. Vogel[2]) übereinstimmt. Insbesondere zeigt die vorliegende Untersuchung, daß auch während des Anschwingens nicht zwei Schwingungen auftreten können.

Die Beziehung zwischen Röhren- und Kreiskonstanten, die erfüllt sein muß, damit Schwingungen einsetzen, lautet für unseren Fall, wie aus (11) und (12) folgt:

$$(13)\qquad \left\{ \left| \frac{\omega^2}{\omega_2^2}\, S\, \frac{L_{02}\,L_{12}}{L_2} \right| > \left| C_2 R_2 \frac{\omega_1^2-\omega^2}{\omega_1^2} + \left(C_1 R_1 + \frac{\omega_1^2}{\omega^2}\cdot\frac{L_1}{R_i} \right) \frac{\omega_2^2-\omega^2}{\omega_2^2} \right| \right.$$

Die rechte Seite ist, von der Vertauschung der Indizes 0 mit 2 abgesehen, die Größe, welche in Abschnitt I Gleichungen (16) und (18) mit $\mathfrak{A}$ bezeichnet wurde. Die linke Seite können wir auch in leicht verständlicher Weise schreiben

$$\frac{\omega^2}{\omega_2^2}\, S \sqrt{L_0\,L_1}\cdot \varkappa_{02}\cdot \varkappa_{12}\,.$$

Da mit $\varkappa_{12}$ auch die Differenzen $\omega_1^2-\omega^2$ und $\omega_2^2-\omega^2$ wachsen, so wird eine wesentliche Vergrößerung der linken Seite, und damit ein Einsetzen der Schwingungen, am leichtesten durch Vergrößerung der Koppelung zwischen Gitterspule und Sekundärkreis zu erzielen sein. Damit stimmt überein, daß H. Vogel und M. Wien (a. a. O.) auch besonders starke

---

1) Wie man sieht, kommt es nur auf das Produkt $L_{02}\cdot L_{12}$ an; ob man also die eine oder die andere Koppelungsspule umschaltet, ist gleichgültig.

2) M. Wien u. H. Vogel, Ann. d. Phys. 62. S. 668. 1920; vgl. auch die dasselbe Problem behandelnden Abhandlungen von W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechnik 10. S. 1—30. 1921; F. Harms, Ann. d. Phys. 66. 25—49. 1921.

Gitterkoppelungen verwenden mußten, um über ein großes Gebiet von Wellenlängen Schwingungen zu erhalten.

Ein Zahlenbeispiel.[1]) Wir setzen wieder $\delta = 10^{-4}$ 1/Ohm; $R_1 = 10^5$ Ohm; $L_1 = 3{,}5 \times 10^5$ cm; $C_1 = 1860$ cm; $L_2 = 4 \times 10^5$ cm;

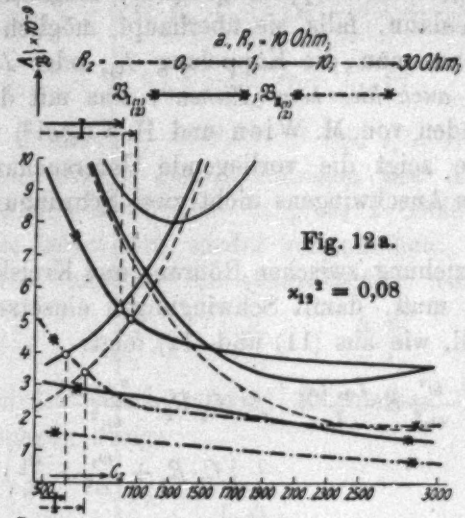


Fig. 12a.

$\varkappa_{12}^2 = 0{,}08$

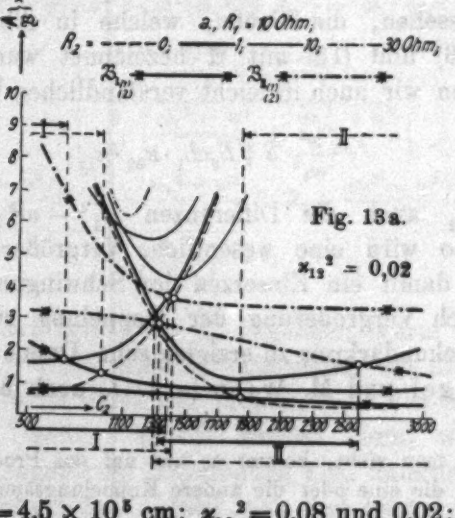


Fig. 13a.

$\varkappa_{12}^2 = 0{,}02$

C_2 variabel; $L_0 = 4{,}5 \times 10^5$ cm; $\varkappa_{12}^2 = 0{,}08$ und $0{,}02$; $\varkappa_{02}^2 = 0{,}08$ und $0{,}02$ für den ersten Fall; $\varkappa_{02}^2 = 0{,}02$ und $0{,}32$ für den zweiten Fall.

1) Weitere Beispiele bei H. Niebauer, Diss. Würzburg 1921.

In Figg. 12a und 13a sind als Abszissen die variabeln Werte von C_2 aufgetragen, als Ordinaten die rechte Seite von (13) also die Werte von $\mathfrak{A}$. Im Abschnitt I, Fig. 2, waren Schwingungen dann möglich, wenn die $\mathfrak{A}$-Kurve unterhalb der Geraden $S L_{01}$ verlief; hier sind Schwingungen möglich, wenn die $\mathfrak{A}$-Kurve unterhalb der Kurve

$$\frac{\omega^2}{\omega_2^2} S \frac{L_{02} L_{12}}{L_2}$$

verläuft ($\mathfrak{B}$-Kurve). Die $\mathfrak{B}$-Kurven sind in den Figg. 12a u. 13a durch ** an den Enden der Kurve ausgezeichnet. Und zwar sind in jeder Figur 2 Paare von $\mathfrak{B}$-Kurven gezeichnet; das stark ausgezeichnete Paar entspricht den kürzeren, das strichpunktierte den längeren Koppelungswellen. Die beiden Kurven eines jeden Paares unterscheiden sich nur durch den Maßstab, d. h. sie entsprechen verschiedenen Werten von $S L_{02}$. Wir sehen aus der Figur:

1. Die längeren Koppelungswellen (II) sind möglich von großen C_2-Werten her bis zu einem Mindestwert von C_2, die kürzeren (I) von kleinen C_2 her bis zu einem Höchstwert von C_2. Die Bereiche, in denen Schwingungen möglich sind, erweitern sich natürlich, wenn $S L_{02}$ wächst (Fig. 13a).

2. Mit zunehmender Dämpfung wird der Bereich, in welchem die Wellen möglich sind, von beiden Seiten her verengt.

3. Stärkere Koppelung zwischen Primär- und Sekundärkreis kann die längeren Wellen zum Erlöschen bringen, wenn nicht gleichzeitig für Vergrößerung der Gitterkoppelung gesorgt wird (Fig. 12a).

Würzburg und München, im März 1922.

(Eingegangen 1. April 1922.)

4. *Einfluß kleiner Mengen von Eisen auf die Suszeptibilität diamagnetischer Elemente;* von O. E. Frivold.

(Zweite Mitteilung.)

Einleitung. Diskussion früher mitgeteilter Meßresultate.

1. In einer früheren Arbeit[1]) wurde die Suszeptibilität einiger diamagnetischer Elemente in einem Feldbereich zwischen etwa 50 und 900 Gauss untersucht, mit besonderem Hinblick auf die Möglichkeit einer Theorie von Hrn. Gans[2]) zu prüfen, die eine Feldabhängigkeit voraussagt, wenn die drei Hauptträgheitsmomente des Magnetons nicht gleich groß sind. Auf Grund dieser Theorie berechnet sich dann eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität, die durch einen bestimmten Wert bei schwachen Feldstärken und einen numerisch größeren Wert für starke Felder gekennzeichnet ist.

Sind die Hauptträgheitsmomente gleich groß, wird die Suszeptibilität konstant und vom Felde unabhängig.

2. Von den untersuchten Elementen wurde nur für Gold eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität gefunden, die jedenfalls qualitativ mit derjenigen übereinstimmt, welche sich nach der Theorie von Gans ableiten läßt.

Die der Theorie nach auf Grund der Meßresultate berechneten Hauptträgheitsmomente des Magnetons bei Gold geben aber viel größere Werte als man nach verschiedenen Methoden (z. B. aus dem Wellenlängen ultraroter Absorptionsbanden) für Moleküle anderer Substanzen (CO_2, CO) hergeleitet hat.[3])

Nach der Theorie folgt daraus, daß die Anzahl von

1) O. E. Frivold, Ann. d. Phys. 57. S. 471. 1918.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 49. S. 149. 1916.

3) Zusammenfassende Darstellung von A. Eucken, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 16. S. 361. 1920. Die für CO_2, CO, HCl, HBr berechneten Trägheitsmomente sind der Größenordnung 10^{-40} C.G.S. Für Gold wurden folgende Werte der zwei Hauptträgheitsmomente berechnet: $A = 3{,}1 \cdot 10^{-32}$ C.G.S.; $C = 1{,}7 \cdot 10^{-32}$ C.G.S.

Magnetonen im Grammatom kleiner wird als die Anzahl der Atome im Grammatom. Dieses Resultat ist aber nicht befriedigend, da man jedenfalls voraussetzen muß, daß ein Atom wenigstens aus einem Magneton besteht, und daß das Trägheitsmoment eines Magnetons *nicht größer* als dasjenige eines Atomes oder Moleküls ist.[1])

Wegen dieser Diskrepanz wurden im Anschluß an die Untersuchungen, über welche hier im folgenden berichtet werden soll, auch einige Kontrollmessungen mit derselben Goldprobe, die früher verwendet wurde, vorgenommen. Diese Messungen bestätigen die früher (a. a. O.) mitgeteilten Meßresultate.

Da es aber notwendig ist, um diese Feldabhängigkeit einwandfrei festzustellen, auch andere elektrolysierte Proben zu untersuchen, besteht die Absicht, diese Frage in Verbindung mit erweiterten Messungen später näher zu erörtern. Solche Kontrollmessungen sind um so mehr wünschenswerter, als die Meßresultate für Gold eine Sonderstellung einnehmen.

3. Die übrigen Elemente, Zink ausgenommen (die Suszeptibilität von Zink ist merklich konstant zwischen $H = 100$ bis 800 C.G.S.) zeigen auch eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität, diese läßt sich aber nicht mit der theoretisch begründeten in Übereinstimmung bringen. Der Verlauf der χ, H-Kurven (χ bedeutet die spezifische Suszeptibilität, H die Feldstärke) von Ag, Te, S und Sb bei schwachen Feldstärken deuten vielmehr darauf hin, daß die beobachtete Feldabhängigkeit von ferromagnetischen Substanzen wahrscheinlich vom Eisen verursacht wird.

Da die spezifische Suszeptibilität des Eisens maximal etwa 20 C.G.S. und diejenige der diamagnetischen Elemente zwischen $-0{,}1 \cdot 10^{-6}$ und -10^{-6} schwankt, so wird es einleuchtend, daß auch minimale Mengen von Eisen einen großen Einfluß auf die Suszeptibilität diamagnetischer Elemente ausüben können, wenn das Eisen in freiem Zustande auftritt.

Es ist zu erwarten, daß dieser Einfluß sich besonders bei schwachen Feldern merkbar macht, weil die Suszeptibilität des

1) Bei der Berechnung der Anzahl von Magnetonen im Grammatom ist in der angegebenen Arbeit ein Fehler begangen, indem vorausgesetzt wurde, daß N in der Arbeit von Gans die Anzahl der Magnetonen pro cm^3 bezeichnet. Da aber N sich in der Tat auf die Masseneinheit bezieht, wird die berechnete Anzahl von Magnetonen im Grammatom $0{,}89 \cdot 10^{13}$ statt $1{,}7 \cdot 10^{14}$.

Eisens ihr Maximum bei schwachen Feldstärken hat. Bildet jedoch das Eisen mit dem Hauptmetall Mischkristalle oder eine Verbindung, so scheint es mit paramagnetischen Eigenschaften aufzutreten. Es zeigt sich nämlich, daß der Einfluß des Eisens in diesen Fällen wesentlich kleiner wird, als wenn keine Vermischung besteht.[1])

Da keine Vermischung von Eisen und Silber vorhanden ist, muß man in diesem Falle erwarten, daß kleine Verunreinigungen von Eisen einen großen Einfluß auf die Suszeptibilität des Silbers ausüben. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der früher (a. a. O.) beobachtete Paramagnetismus des Silbers bei schwachen Feldstärken von Verunreinigungen von Eisen herrührt, obgleich die chemische Analyse der benutzten Probe den minimalen Eisengehalt von 0,008 Promille angab.

Von den übrigen untersuchten Elementen bilden S, Sb und Zn entweder mit Eisen Mischkristalle oder chemische Verbindungen. Bei diesen Substanzen war auch kein Paramagnetismus bei schwachen Feldstärken bemerkbar.[2])

4. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, wird eine mögliche „wahre" Feldabhängigkeit der Suszeptibilität nicht hervortreten, wenn sich die Wirkung kleiner Mengen von Eisen oder von anderen ferromagnetischen Substanzen stark bemerkbar macht.

Bei derartigen Untersuchungen ist man gewöhnlich so verfahren, daß man möglichst reine Substanzen bezogen hat, diese magnetisch untersucht, und auch auf Eisengehalt chemisch geprüft. Ein anderer Weg, der gewiß rationeller ist, und der diese Fragen leichter aufklären kann, ist der folgende.

Einerseits untersucht man möglichst reines Versuchsmaterial verschiedener Herkunft sowohl magnetisch als chemisch, dann reinigt man das Material wenn möglich auf verschiedene Weisen, besonders um die Substanz von Eisen zu befreien, und schließlich wird die gereinigte Substanz aufs neue magnetisch und chemisch geprüft.

Geht man andererseits von möglichst gereinigtem Material aus, wird man beim Zusetzen bekannter Mengen von Eisen

1) Honda, Ann. d. Phys. 32. 1027. 1910. Weitere Literaturangaben finden sich in dieser Arbeit.

2) Im Zusammenhang mit diesen Erörterungen sei noch erwähnt, daß die früher mitgeteilten Suszeptibilitätsmessungen für Te, S, Sb, Zn, Au und Ag bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden, oder genauer angegeben: $t_{Te} = 18°$, $t_S = 15°$, $t_{Sb} \cong 15°$, $t_{Zn} = 13°$, $t_{Au} = 18°$, $t_{Ag} = 18°$.

an einer Schmelze der betreffenden Substanz untersuchen können, wie steigende Eisenmengen die χ, H-Kurve beeinflussen. Durch derartige Versuche wird man möglicherweise entscheiden können, inwieweit eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität bei möglichst reinen Proben von Verunreinigungen von Eisen herrührt oder nicht.

Im Anschluß an meine oben zitierte Arbeit (a. a. O.) habe ich vor etwa drei Jahren derartige Versuche mit Silber und Zink ausgeführt. Aus verschiedenen äußeren Gründen ist aber die Veröffentlichung dieser Meßresultate bis jetzt hinausgeschoben worden.

Die Versuchsanordnung, welche bei diesen Versuchen verwendet wurde, war dieselbe wie in der oben angegebenen Arbeit. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem inhomogenen magnetischen Felde. Die Kraftwirkung wird mittels einer kompensierten Torsionswage gemessen. Die Versuchsanordnung ist so empfindlich, daß man Kräfte der Größenordnung 10^{-4} Dyn quantitativ messen kann. Weitere Angaben über Versuchsanordnung u. a. m. finden sich in der früheren Veröffentlichung. Auch würde dasselbe Analysenverfahren verwendet wie früher.

Silber.

5. Als Ausgangsmaterial wurde das reinste Silber, welches in einer hiesigen Juwelierfirma Verwendung findet, benutzt.

Die magnetische und chemische Analyse gab folgendes Resultat:

Tabelle I.

$M = 1{,}833$ g.

$t = 20{,}2°$.

Eisengehalt: (0,12 Prom.)[1]). Physikalischer Zustand: Platte.

H	$\chi \cdot 10^6$
83	+ 0,433
365	+ 0,305
759,5	+ 0,206
3077	− 0,043
4202	− 0,080

Hier und im folgenden gibt M das Gewicht der untersuchten Probe, t die mittlere Temperatur während der Meß-

1) Wegen einer Trübung, die aus unbekannten Gründen in der Lösung (Zylinder 1, a. a. O.) bei der chemischen Analyse auftrat, war die Bestimmung des Eisengehalts in diesem Falle erschwert. Der bestimmte Eisengehalt ist deshalb mit Vorbehalt hier angegeben.

serie[1]), H die Feldstärke, χ die spezifische Suszeptibilität auf Vakuum bezogen.[2])

Die untersuchte Probe ist also paramagnetisch bei schwachen Feldern wie die in der früheren Arbeit untersuchte Probe, nur daß die paramagnetische Wirkung sich in diesem Falle in noch höherem Maße wie früher bemerkbar macht.

6. Das oben untersuchte Versuchsmaterial wurde sodann in einer großen Platinschale elektrolysiert unter Anwendung der gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln. Ein Stück des verwendeten Silbers bildet die Anode, die Platinschale die Kathode. Der verwendete Elektrolyt besteht aus einer Lösung von $AgNO_3$ (p. a.) 10 Proz. und einige Tropfen HNO_3 10 Proz.

Die Anode wurde mit Pergamentpapier umgeben, um das Herabfallen von Teilen der Anode zu verhindern. Die vorgeschriebene Stromstärke wurde verwendet. Der gebildete Niederschlag von Silber wurde mit heißem, destilliertem Wasser (bei etwa 80°) gut ausgelaugt, sodann wurde das Silber mit einem Quarzstäbchen von der Platinschale entfernt, und in einem Exsikkator getrocknet.

Die Messungen gaben folgendes Resultat:

Tabelle II.

$M = 2{,}0002$ g.
$t = 21{,}2°$.
Nicht möglich Eisen nachzuweisen.
Zustand: Pulver.

H	$-\chi \cdot 10^6$	h
172	0,1776	1
367	0,1700	6
761	0,1645	20
1630	0,1664	100
3090	0,1676	300
4180	0,1711	400
Mittelwert:	$0{,}169_1$	

1) Da die Suszeptibilität der in dieser Arbeit untersuchten diamagnetischen Elemente bei gewöhnlicher Temperatur temperaturunabhängig ist, wurde kein Gewicht darauf gelegt die Messungen bei genau derselben Temperatur auszuführen. t gibt die Zimmertemperatur an.

2) Die Korrektion, welche dem nicht korrigierten Wert von χ algebraisch zu addieren ist, um den Wert im Vakuum zu bekommen, berechnet man folgendermaßen:

Wenn man die Suszeptibilität von Luft (auf 1 cm³ bezogen) gleich $+ 0{,}027 \cdot 10^{-6}$ setzt, und gibt man das spezifische Volumen der betreffenden Probe mit v an, so wird die Korrektion $= + 0{,}027 \cdot 10^{-6} v$.

Da die Genauigkeit der verschiedenen χ sich stark mit steigernden Feldstärken ändert, ist ein Mittelwert unter Bezugnahme der angegebenen „Gewichte" h berechnet. Die „Gewichte" sind auf Grund der relativen Fehler der χ berechnet, indem die „Gewichte" umgekehrt proportional den Quadraten der relativen Fehler gesetzt wurden.

Die Suszeptibilität zeigt eine merkliche vom Felde unabhängige Konstanz. Dies geht auch deutlich aus Fig. 1, Kurve 1 hervor, wo die Resultate graphisch dargestellt sind.

Das oben untersuchte Pulver wurde dann im Quarzrohr in einem elektrischen Ofen in Stickstoffatmosphäre geschmolzen, und dann während etwa 3 Stunden langsam abgekühlt. Bekanntlich nimmt das Silber in flüssigem Zustande Sauerstoff auf, welcher allerdings größtenteils beim Gerinnen abgegeben wird. Da man aber damit rechnen muß, daß kleine, nicht abgegebene Mengen von Sauerstoff die Suszeptibilität beeinflussen könnten, wurde eine Stickstoffatmosphäre verwendet.

Die Meßresultate finden sich in der Tabelle III und Fig. 1, Kurve 2.

Tabelle III.

$M = 1{,}8593$ g.
$t = 19{,}6°$.
Eisengehalt: Nicht meßbar.
Zustand: Regulus.

H	$-\chi \cdot 10^6$	h
172	0,2017	1
365	0,1835	6
755	0,1852	20
1625	0,1744	100
3075	0,1803	300
4180	0,1784	400
Mittelwert:	0,178$_8$	

Nach Tab. II und III geht hervor, daß die Suszeptibilität beim Schmelzen numerisch größer wird, aber die Suszeptibilität ist auch in letztem Falle vom Felde unabhängig.

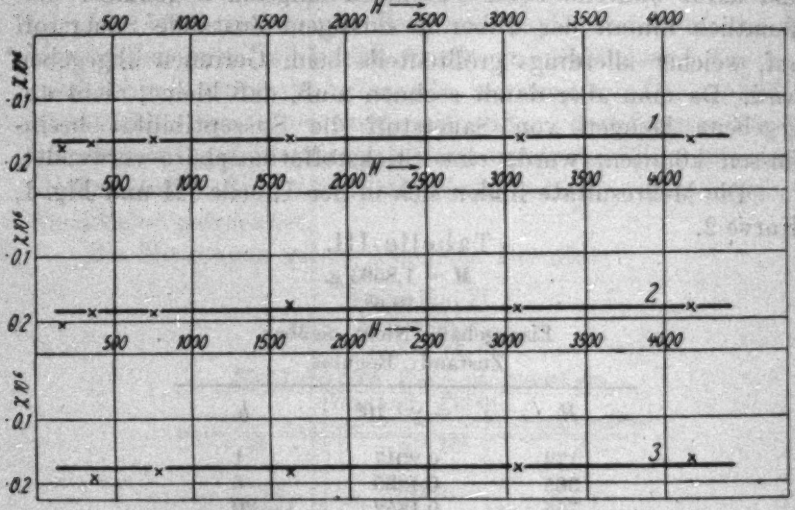
Um zu prüfen, ob der Sauerstoff der Atmosphäre die Suszeptibilität merkbar beeinflußt, wurde die früher verwendete Probe aufs neue im elektrischen Ofen geschmolzen und dann langsam unter Luftzutritt abgekühlt. In der Tab. IV, Fig. 1, Kurve 3 sind die Meßresultate wiedergegeben.

Aus den Tabellen III und IV geht es hervor, daß der Unterschied zwischen den zwei Mittelwerten etwa 2 Proz. ist.

Tabelle IV.

$M = 1{,}6666$ g.
$t = 18{,}0°$.
Eisengehalt: Nicht meßbar.
Zustand: Regulus.

H	$-\chi \cdot 10^6$
367	0,1907
782	0,1810
1625	0,1812
3070	0,1755
4170	0,1604
Mittelwert:	0,175[1])



Ag { Kurve 1: Pulver
„ 3: Regulus. Unter Luftzutritt geschmolzen
„ 2: Regulus. In N, Atm. geschmolzen

Fig. 1.

Da man bei diesen Messungen mit einem mittleren Fehler von etwa 1—2 Proz. in den Mittelwerten rechnen muß, läßt sich aus den zwei letzten Meßserien nicht entscheiden, ob die Suszeptibilität in den zwei Fällen verschieden ist.

1) Wegen dem ziemlich großen Unterschied zwischen dem letzten in der Tabelle angegebenen χ und den drei vorhergehenden, muß man mit einem systematischen Fehler für $\chi = -0{,}1604 \cdot 10^{-6}$ rechnen. Deshalb ist ist es in diesem Falle bei der Mittelwertsbildung nicht erlaubt, für $\chi = -0{,}1604 \cdot 10^{-6}$ mit dem theoretisch berechneten „Gewichte" zu rechnen. Der Mittelwert, welcher oben angegeben ist, wurde deshalb aus der graphischen Darstellung (Fig. 1, Kurve 3) entnommen.

Die erhaltenen Resultate können wir kurz wie folgt zusammenfassen:

Es geht erstens hervor, daß der früher beobachtete Paramagnetismus des Silbers bei schwachen Feldern von Verunreinigungen herrührt. Überdies zeigen die zwei letzten Meßserien, daß das durch die Elektrolyse gereinigte Silber eine konstante (allerdings im Feldbereiche $H \sim 200$ bis ~ 4000 C.G.S.) Suszeptibilität besitzt.

Silber-Eisenlegierungen.

7. Geht man vom elektrolysierten Silber als Ausgangsmateiral aus, und gibt man bekannte und analysierbare Mengen von fein verteiltem Eisen einer Schmelze von Silber zu, so wird eine magnetische und chemische Analyse der Legierung entscheiden können, ob der früher beobachtete Paramagnetismus des Silbers bei schwachen Feldstärken von Eisen herrührt oder nicht.

Zu dem Zwecke wurde erst eine Schmelze hergestellt, indem dem geschmolzenem Silber Eisenpulver zugegeben und gut mittels eines Quarzstabes dem Silber vermischt wurde. Um eine eisenarme Legierung zu bekommen, wurde ein Stückchen der oben hergestellten Legierung mit einer größeren Menge elektrolysierten Silbers zusammengeschmolzen. Zuerst wurden für diese Schmelzen Eisenfeilspäne (mit einer Feile von einem Eisenstab abgefeilt) verwendet. Es zeigte sich aber, daß das Eisen in der hergestellten Schmelze nicht gleichförmig verteilt wurde, denn die chemischen Analysen ergaben verschiedene Werte von Eisengehalt, wenn verschiedene Stücke derselben Probe chemisch analysiert wurden. Nachdem aber Eisen Reductum bei Herstellung der Legierungen verwendet wurde, zeigte sich die Legierung homogen.

Wir geben unten die Resultate von zwei Meßserien wieder. Die Proben, welche für diese zwei Meßserien verwendet wurden, sind bzw. nach dem ersten und zweiten Verfahren hergestellt.

Die Resultate der zwei letzten Meßserien sind in Fig. 2, Kurve 1 und 2 graphisch dargestellt.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß minimale Mengen von Eisen die magnetischen Eigenschaften des Silbers stark beeinflussen. In den beiden Fällen variiert die Suszeptibilität stark in dem betreffenden Feldbereich, was auch zu erwarten ist, wenn das Eisen in ferromagnetischem Zustande in einer Legierung auftritt.

Tabelle V.

$M = 1{,}6712$ g, $t = 22{,}1°$.

Eisengehalt: Mittelwert aus zwei Analysen 0,048 Prom. (Die Einzelbestimmungen bzw. 0,039 und 0,057 Prom.)[1])

Zustand: Regulus.

H	$+ \chi \cdot 10^6$
171	1,425
364	1,645
758	1,471
1550	0,889
3085	0,420

Tabelle VI.

$M = 1{,}924$ g, $t = 16{,}75°$.

Eisengehalt: Mittelwert aus zwei Analysen 0,028 Prom. (Einzelbestimmungen bzw. 0,032 und 0,025 Prom.)

Zustand: Regulus.

H	$\chi \cdot 10^6$
172	+ 0,1604
368	+ 0,1836
767	+ 0,1675
1626	+ 0,0803
3120	− 0,0146

Ein Überschlag zeigt jedoch, daß man in den zwei Fällen nicht von einer direkten Überlagerung der konstanten negativen Suszeptibilität des Silbers und der variablen Suszeptibilität des Eisens (bezogen auf das Gewicht des in einem Gramm der Probe vorhandenen Eisens) reden kann. Der Einfluß des Eisens wird mit einem gewissen Betrage in der Legierung verkleinert.

Früher[2]) wurde eine Silberprobe untersucht mit einem Eisengehalt von etwa 0,008 Promille. Die Meßresultate, welche sich auf diese Probe beziehen, sind in Kurve 3, Fig. 2 wiedergegeben. Daß die in diesem Falle gemessene Feldabhängigkeit der Suszeptibilität wesentlich von Verunreinigungen vom Eisen herrührt, wird durch die Resultate, welche in der Tab. V und VI niedergelegt sind, unzweifelhaft.

---

1) Die zwei Hälften der bei den magnetischen Messungen verwendeten Probe wurden chemisch analysiert.

2) Ann. d. Phys. 57. S. 471. 1918.

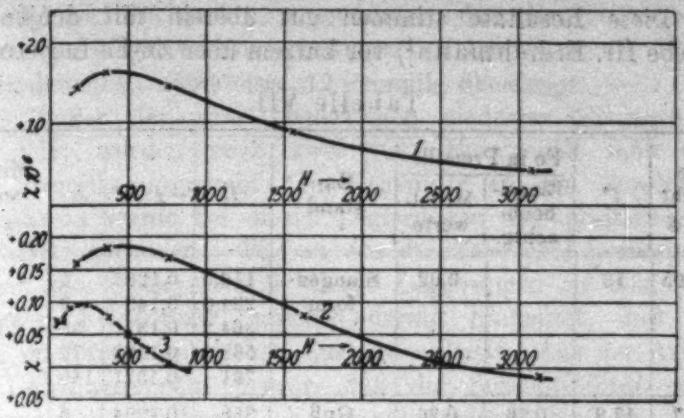


Fig. 2. Ag–Fe { Kurve 1: 0,048‰ Fe; „ 2: 0,028‰ „; „ 3: 0,008‰ „

Zink-Eisenlegierungen.

8. Außer der Kombination Silber-Eisen, wo keine Mischbarkeit zwischen den zwei Komponenten besteht, wurde auch die Kombination Zink-Eisen untersucht, wo die zwei Komponenten Mischkristalle bilden.[1]) Wie wir sehen werden, ist im letzten Falle der Einfluß des Eisens auf die Suszeptibilität wesentlich kleiner als bei den Silber-Eisenlegierungen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einiger Messungen zusammengestellt, welche mit einigen Zn-Fe-Legierungen niedrigen Eisengehalts angestellt wurden.[2])

Diese Legierungen wurden in derselben Weise hergestellt wie früher die Ag-Fe-Legierungen (a. a. O.).

Die Resultate sind graphisch in Fig. 3 dargestellt, in der auch zum Vergleich die früher erhaltenen Resultate für Zink eingezeichnet sind.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß das Eisen die Suszeptibilität wenig beeinflußt und keine Feldabhängigkeit derselben vorhanden ist.

---

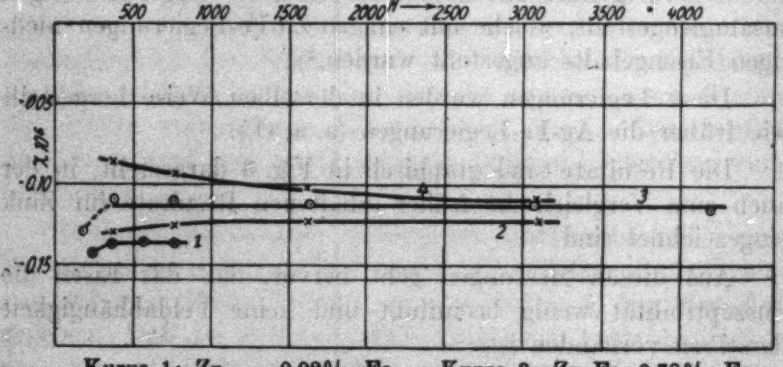
1) Es wurden Legierungen mit Eisenmengen bis auf etwa 1 Proz. untersucht. Nach Angaben von v. Vegesack bestehen Zn-Fe-Legierungen im Bereiche 0,7—7,3 Proz. Fe aus einem Gemenge zweier gesättigter Mischkristalle. v. Vegesack, Zeitschr. f. anorg. Chemie 52. S. 30. 1907.

2) Zum Vergleich sind auch die Meßresultate für „reines" Zink aus der vorher angegebenen Arbeit wiedergegeben.

Diese Resultate stimmen gut überein mit denjenigen, welche Hr. E. Lehmann[1]) vor kurzem über Zn-Fe-Legierungen

Tabelle VII.

Gewicht in g	$t°$	Fe in Promille: Einzelbeobachtg.	Fe in Promille: Mittelwerte	Zustand	H	$-\chi \cdot 10^6$	h	Mittelwert $-\chi \cdot 10^6$
2,0005	13		0,02	Stangenform	113,5	0,126	1	
					234,0	0,143	9	
					364,2	0,137	36	0,136,
					565	0,1362	70	
					761	0.1371	140	
0,997	17,9	0,26	0,26	Guß	368	0,1294	6	
		0,26			766	0,1254	20	0,1223
					1625	0,1222	100	
					3100	0,1222	300	
1,8336	22,4	0,76	0,78	Guß	175	0,1289	1	
		0,79			371	0,1090	6	
					760	0,1085	20	0,1126
					1630	0,1121	100	
					3075	0,1116	300	
					4190	0,1136	400	
1,196	18,2	1,04	1,23	Guß	369	0,086		
		1,41			770	0,093		
					1626	0,101		
					3080	0,109		



Kurve 1: Zn, 0,02‰ Fe Kurve 3: Zn–Fe, 0,78‰ Fe
„ 2: Zn–Fe, 0,26‰ Fe „ 4: Zn–Fe, 1,23‰ Fe

Fig. 3.

veröffentlicht hat. Lehmann hat Legierungen in einem größeren Konzentrationsbereich untersucht (Legierungen bis

1) E. Lehmann, Physik. Zeitschr. 22. S. 601. 1921.

etwa 9 Proz. Fe) und u. a. gefunden, daß die Zn-Fe-Legierungen eine negative Suszeptibilität besitzen, wenn der Eisengehalt derselben nicht etwa 12 Promille übersteigt.

9. Außer den drei Legierungen niedrigen Eisengehalts (Tab. VII) wurden auch zwei vom Eisengehalt 8,59 und 10,07 Promille untersucht. Im Gegensatz zu den Resultaten Lehmanns wurde bei diesen Legierungen eine positive Suszeptibilität gefunden. Wie es aus der Tab. VIII hervorgeht, variiert die Suszeptibilität dieser Legierungen in dem verwendeten Feldbereich, welches darauf hindeutet, daß das Eisen im ferromagnetischen Zustand auftritt. Aus der Arbeit von Lehmann geht hervor, daß die Suszeptibilität einer Legierung, die 10 Promille Fe enthält, beinahe Null ist.

Tabelle VIII.

Gewicht in Gramm	t^0	Eisen in Promille: Einzelbeobachtungen	Eisen in Promille: Mittelwerte	Zustand	H	$+ \chi \cdot 10^6$
1,8012	21,3	3,62 3,55	3,59	Guß	172 365 760 1280	3,619 3,802 3,595 3,447
0,3445	20,7	10,06 10,07	10,07	Guß	172 365 761 1620	7,678 7,728 7,375 7,088

Nach der Tab. VIII wird die Suszeptibilität der von mir untersuchten Probe desselben Eisengehalts maximal etwa $+ 7{,}7 \cdot 10^6$.

Der Unterschied der Suszeptibilität in den zwei Fällen ist also sehr groß.

Diese Diskrepanz hat gewiß ihre Ursache in der Herstellungsweise der Legierungen. Dies geht aus folgenden Beobachtungen hervor. Die ersten Güsse der Legierungen mit 0,26 und 1,23 Promille Eisen (vgl. Tab. VII) ergaben auch ursprünglich eine positive Suszeptibilität. Dies rührt offenbar davon her, daß die zwei Metalle (Zn und Fe) sich nicht miteinander vollständig legiert haben. Nachdem die Legierungen wieder geschmolzen und die Schmelze eine Zeitlang oberhalb

des Schmelzpunktes gehalten wurde, ehe sie abgekühlt wurde, ergab die magnetische Untersuchung die in der Tab. VII angegebenen negativen Suszeptibilitäten. Hätte man dasselbe Verfahren bei den zwei eisenreicheren Legierungen (3,59 und 10,07 Promille Fe) verwendet, würde man gewiß ein entsprechendes Resultat erhalten haben.

Obgleich die Resultate, welche in der Tab. VIII niedergelegt sind, keine direkte Bedeutung haben, wenn es sich darum handelt, eine Beziehung zwischen Eisengehalt und Suszeptibilität der Zn-Fe-Legierungen zu finden, zeigen sie jedoch, in Verbindung mit den Untersuchungen von Lehmann, welchen großen Einfluß das Eisen auf die Suszeptibilität ausübt, wenn dieses Metall im ferromagnetischen Zustande in der Legierung auftritt.

Zusammenfassung.

1. Die Resultate einer früheren Arbeit[1]) werden näher diskutiert.

2. Aus den erweiterten Messungen geht hervor, daß die früher gemessene Feldabhängigkeit der Suszeptibilität des Silbers von Verunreinigungen des Eisens herrührt.

3. Sorgfältig elektrolysiertes Silber hat eine konstante Suszeptibilität, jedenfalls in dem benutzten Feldbereiche (zwischen $H = 170$ bis $H \sim 4000$ Gauss). Die Suszeptibilität des Silbers ist unabhängig davon, ob das Silber in Luft- oder Stickstoffatmosphäre geschmolzen ist.

4. Untersuchungen von Zink-Eisen und Silber-Eisenlegierungen zeigen, daß das Eisen die Suszeptibilität der betreffenden Legierungen wesentlich verschieden beeinflußt, je nachdem eine Mischbarkeit der Komponenten besteht (Zn-Fe) oder nicht (Ag-Fe). Im ersten Falle tritt das Eisen mit paramagnetischen, im letzten Falle mit ferromagnetischen Eigenschaften in der Legierung auf.

Hrn. Cand. real. J. Lindeman, welcher die ersten Analysen ausgeführt hat und mich bei Ausführung der übrigen Analysen mit seinen Ratschlägen bereitwillig unterstützt hat, möchte ich gern an dieser Stelle herzlich danken.

Christiania, Phys. Inst. d. Univ. Dezember 1921.

1) A. a. O.

(Eingegangen 24. März 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arzt & Pfeiffer, Wetzlar

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1[illegible]

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. System Gaede, D.R.P. [illegible]

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

1922. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68

1. *Die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge an Kalkspat und Steinsalz;*

von Ernst Wagner und H. Kulenkampff.

Die Veranlassung zu vorstehender Untersuchung gab der Wunsch, die wahre Energieverteilung (soweit Ionisation absorbierte Energie mißt) im kontinuierlichen Röntgenspektrum kennen zu lernen, die bisher hauptsächlich durch die unbekannte Abhängigkeit der Reflexionskraft des Kristalls von der Wellenlänge verschleiert war. Durch die Methode der doppelten Reflexion an zwei Kristallen gelang es, ein Maß der Reflexionskraft von homogenen Strahlen zu gewinnen, und zwar im Wellenlängenbereich der K-Strahlung von Kupfer bis Eisen. Es erwies sich als notwendig, nicht sowohl die maximale Reflexionskraft, als vielmehr, infolge der Kristallfehler usw., die gesamte Reflexionsintensität während der Drehung des reflektierenden Kristalls als jenes Maß anzunehmen.

Die hier gewonnene Kenntnis des absoluten Wertes des Reflexionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Ordnung konnte mit der vorliegenden Theorie verglichen werden, wobei sich eine recht befriedigende Übereinstimmung ergab.

Im Verlauf[1]) unserer Untersuchung erschienen zwei Arbeiten, die sich mit unserer zum Teil berühren. W. L. Bragg mit seinen Mitarbeitern[2]) veröffentlichte Messungen des absoluten Reflexionskoeffizienten an Steinsalz, in denen er nicht die Wellenlänge, wie wir (diese war konstant die K_α-Linie von

1) Ein Resultat unserer Untersuchung (der unerwartet hohe Maximalbetrag von 15 Proz. des Reflexionskoeffizienten von Cu-K-Strahlung an 100-Ebenen von Kalkspat) wurde von E. W. Anfang März 1921 in einem Vortrag in der Phys. Ges. Berlin mitgeteilt.

2) W. L. Bragg, W. James u. H. Bosanquet, Phil. Mag., März und Juli 1921.

Rhodium), sondern die Netzebene variierte. Bezüglich der 100-Ebene, auf die wir uns vorerst beschränkten, konnten wir jene Messungen als willkommene Ergänzung nach kürzeren Wellenlängen mit gutem Anschluß verwenden.

B. Davis und W. Stempel[1]) veröffentlichten absolute Reflexionsmessungen an der 100-Ebene von Kalkspat für einen umfangreichen Spektralbereich, der beträchtlich kurzwelliger als der unsrige war. Diese Autoren richteten ihre Aufmerksamkeit mehr auf das Maximum der Reflexionskraft, als auf die oben erwähnte *gesamte* reflektierte Intensität; trotzdem konnten wir ihre Intensitätskurven, die auch letztere Größe angenähert entnehmen lassen, an unsere Messungen mit Erfolg anschließen.

I. Die Versuchsanordnung.

1. Allgemeines.

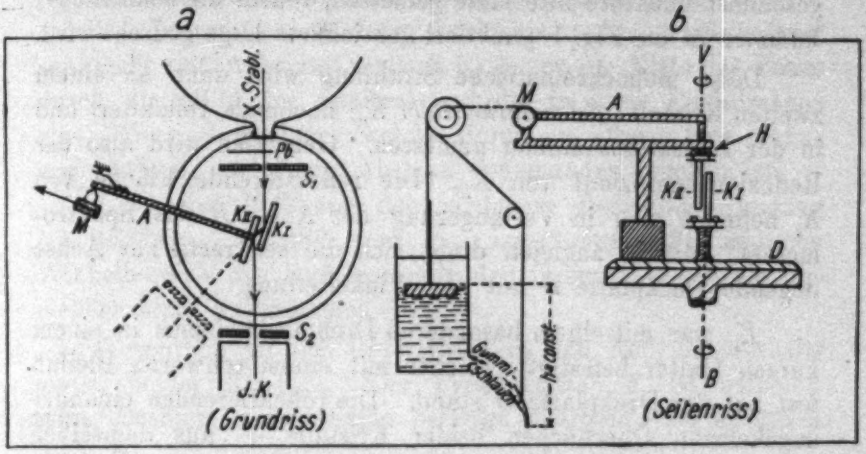
Die Anordnung ist im wesentlichen die von dem einen von uns beschriebene.[2])

Die Röntgenstrahlen wurden in einem luftgefüllten Rohr erzeugt; die wassergekühlte Antikathode ist durch Glasschliff auswechselbar in das Rohr eingeführt. Die Betriebsspannung lieferte eine Akkumulatorenbatterie von 11000 Volt, die mit einem empfindlichen elektrostatischen Voltmeter gemessen und auf wenige Promille konstant gehalten werden konnte. Die Konstanz der Entladungsstromstärke (in der Regel etwa 4 Milliampere), wurde durch fortgesetztes Regulieren des Druckes im Entladungsrohr, welches dauernd von Luft durchströmt wurde, erreicht.

Die Anordnung des Spektrometers mit Kristall, Spalten usw. ist a. a. O. beschrieben. Die benutzten weichen Röntgenstrahlen vermögen die Glaswand des Rohres nicht zu durchdringen und treten durch ein spaltförmiges Fenster mit Aluminiumfolie aus; der Bleischieber *Pb* (Fig. 1a) ermöglicht ein exaktes Ein- und Ausschalten der Strahlung. Durch den Spalt S_1 wird ein schmales Strahlenbündel ausgesondert; derselbe war 0,8 mm breit und der Höhe nach auf 9,5 mm begrenzt. Seine Ent-

1) B. Davis u. W. Stempel, Phys. Rev., März 1921.
2) E. Wagner, Ann. d. Phys. 57. S. 401. 1918.

fernung vom Kathodenstrahlbrennfleck betrug ca. 15 cm; letzterer hatte einen Durchmesser von etwa 10 mm und erschien in der Beobachtungsrichtung (rechtwinklig zur horizontalen Richtung des Kathodenstrahles) als Ellipse mit dem



Schema der Versuchsanordnung.

Fig. 1.

kleinen Durchmesser von etwa 0,8 mm. Die Strahlen verlassen also ziemlich streifend die Antikathodenfläche. — Nach der Reflexion am Kristall K_1 tritt der Strahl durch den zweiten Spalt S_2 in die Ionisationskammer *I.K.* ein; die Entfernungen S_1—Achse und Achse—S_2 betrugen 2,5 bzw. 7,5 cm. Die *I.K.* (ein Aluminiumrohr von 5 cm Durchmesser) ist mit Luft gefüllt und gegen die innen befindliche isolierte Elektrode auf 100 Volt konstanter Akkumulatorenspannung aufgeladen. Hiermit war stets prüfungsgemäß Sättigungsstrom erreicht. Die Ionisationsstromstärke wurde durch Aufladung eines Wulfschen Einfadenelektrometers gemessen, dessen Schneiden auf ± 100 Volt Spannung aufgeladen waren. Die Empfindlichkeit wurde während der Versuche fortlaufend kontrolliert.

2. Die Methode der doppelten Reflexion.

Die Messung des Reflexionskoeffizienten geschieht mit Benutzung einer *vorwiegend homogenen* Strahlung. Um eine solche in ausreichender Stärke zu erhalten, verwandten wir die

K-Strahlung von Kupfer bzw. Eisen bei 11000 Volt Entladungsspannung.

Die gewünschte *K*-Strahlung wird durch Reflexion an einem Kristall („*Primärkristall*" K_I) aus dem Spektrum ausgesondert und ihre Intensität gemessen, indem die Ionisationskammer in die Fig. 1 punktiert gezeichnete Lage gedreht wird.

Diese monochromatische Strahlung wird dann an einem zweiten Kristall („*Sekundärkristall*" K_{II}) nochmals reflektiert und in der Ionisationskammer gemessen. Gemessen wird also der Reflexionskoeffizient von K_{II}. Die reflektierende Fläche von K_I befindet sich in Verlängerung der Achse B des Spektrometers. Mit K_I zugleich dreht sich die senkrecht zur Achse liegende Deckplatte D mit der Winkelteilung.

K_{II} war mit einem besonderen Drehmechanismus in einem kurzen Halter befestigt, welcher mit einem schweren Bleifuß fest auf der Deckplatte D stand. Die reflektierenden einander zugekehrten Oberflächen beider Kristalle — aus demselben Stoff (Kalkspat) und von derselben Netzebene (100) — wurden in einem Abstand von nur etwa 4 mm voneinander parallel eingestellt („*Parallelstellung*"). Infolge dieses geringen Abstandes und der kleinen Reflexionswinkel φ mußte K_{II} gegenüber K_I mit Sorgfalt (vgl. Fig. 2) so aufgestellt werden, daß *erstens* das ca. 1 mm breite Strahlenbündel bei seinem Eintritt in bzw. Austritt aus der Schlucht zwischen den Kristallen keine Abschirmung durch die Kristallkanten erfährt; daß *zweitens* K_{II} das einmal reflektierte Bündel völlig auffängt. Fehler in beiden Richtungen bewirken Verminderung der reflektierten Intensität und können durch leichte experimentelle Kriterien vermieden werden.

Der Strahlengang ist aus Fig. 1 ersichtlich; der Spalt S_2 der Ionisationskammer war *angenähert* in Verlängerung der stets innegehaltenen Linie: Brennfleck auf der Antikathode — Spalt S_1 — Achse B einzustellen. Wegen des geringen Abstandes der Kristallflächen und der beträchtlichen Weite des Spaltes S_2 war es belanglos, daß die Ionisationskammer um die Spektrometerachse B gedreht wurde, statt um die Drehachse V des Sekundärkristalls. V verlief jener Achse parallel und enthielt die Reflexionsebene von K_{II}.

Wir müssen jetzt den eigenartigen Fall der doppelten Reflexion in Parallelstellung etwas genauer ins Auge fassen und setzen zunächst zur Vereinfachung voraus:

1. Fehlerlose Reflexionsebenen (Gitterkonstante d).
2. Monochromatische Strahlung (Wellenlänge λ).
3. *„Zentralstrahlen"*, deren (horizontale) *„Haupteinfallsebene"* senkrecht zur Drehachse verläuft (z. B. von der Mitte des Fokus durch die Mitte der Spalten) und die in ihrer Einfallsebene eine *Öffnung* δ besitzen, welche durch die Breite vom Fokus und Spalt S_1 und deren Abstand voneinander gegeben ist.
4. *Strenge* Erfüllung der selektiven Reflexionsbedingung $\lambda = 2d \sin \varphi$. Hiermit wird der interferenzgemäß endliche Winkelbereich der Reflexion mit den Grenzen $\varphi \pm \varepsilon$ als unmeßbar klein angenommen ($\varepsilon = 0$).

Wesentlich ist der Unterschied in den Reflexionsverhältnissen beider Kristalle. Der Primärkristall K_I ist während seiner Drehung zur Reflexion befähigt innerhalb eines *endlichen* Winkelbereiches mit den Grenzen $\varphi \pm \frac{\delta}{2}$. Mit maximaler Intensität erfolgt Reflexion beim Winkel φ, worauf er fest eingestellt sei. Hier sondert er aus dem Bündel mit der Öffnung δ ein Strahlenbündel *einer einzigen Richtung* aus und bringt dieses ebenfalls in einer einzigen Richtung zur Reflexion.

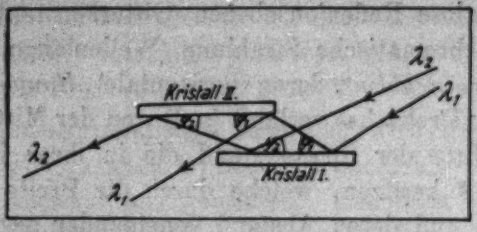
Lediglich dieses parallele Bündel empfängt der Sekundärkristall K_{II}. Dieser kann daher bei seiner Drehung *nur in einer einzigen Stellung* — in der Parallelstellung — reflektieren, trotz endlicher Breite von Spalt S_1 und Fokus.

Diese selektive Reflexionsfähigkeit von K_{II} ausschließlich in der Parallelstellung bleibt nun *in aller Schärfe*, wie leicht zu sehen, bestehen:

erstens gegenüber homogenen Strahlen, die gegen die Haupteinfallsebene geneigt verlaufen (z. B. von unteren Teilen des Fokus durch obere Teile des Spaltes), und welche vermöge der Öffnungen des Strahlenganges gleichzeitig mit den Zentralstrahlen und unter gleichen Winkeln an K_I zur Reflexion kommen;

zweitens überraschenderweise auch in dem Falle, daß in der Primärstrahlung verschiedene Wellenlängen enthalten sind (z. B. enge Duplets oder ein schmaler Spektralbereich aus dem

Kontinuum), die so nahe benachbart sind, daß sie gleichzeitig unter ihren verschiedenen Winkeln φ (vgl. Fig. 2) an K_I reflektiert werden.



Strahlengang bei zweimaliger Reflexion.
Fig. 2.

Jeder von diesen homogenen Strahlen findet dann an K_{II} augenscheinlich gerade *seinen* richtigen selektiven Reflexionswinkel vor, und so gelangt der ganze Spektralbereich zugleich zur Reflexion.

Ist hiernach im Fall der doppelten Reflexion in Parallelstellung eine „Dispersion" (Änderung der Reflexionsstellung von K_{II} bei Änderung der Wellenlänge der einfallenden Strahlung) prinzipiell ausgeschlossen[1]), so scheint er gerade darum höchst

---

1) „Dispersion" tritt ein, wenn K_{II} durch Drehung um $180-2\varphi$ aus der Parallelstellung in eine *neue Reflexionslage* gebracht wird, in der der doppelt reflektierte Strahl um 4φ vom Primärstrahl abgelenkt wird. (Hier ist die Dispersion gegenüber dem Fall in einfacher Reflexion verdoppelt.) Da hierbei mit weitem Spalt S_1 und daher großer Intensität gearbeitet werden kann (im Gegensatz zur photographischen Methode), so erscheint zunächst letztere Anordnung für die Ionisationsmethode sehr geeignet zur Trennung enger Duplets usw.

Abgesehen von dem Hereinspielen der Fehler *zweier* Kristalle zeigt aber eine nähere Überlegung des Strahlenganges, daß trotz identischer Wellenlänge Zentralstrahlen bei einer etwas anderen Drehstellung von K_{II} reflektiert werden als Strahlen, die *zur Haupteinfallsebene geneigt* verlaufen. Daher besteht die streng eindeutige Zuordnung von Wellenlänge und Reflexionsstellung *nicht*, die zur Trennung engster Duplets nötig ist.

Haben die Reflexionsebenen von K_I und K_{II} *verschiedene Gitterkonstanten* d_1 und d_2, so wird Strahlung gegebener Wellenlänge bei verschiedenen Winkeln φ_1 und φ_2 reflektiert. Im Falle der doppelten Reflexion, der die Parallelstellung oben entspricht, bilden die Reflexionsebenen daher einen Winkel $\alpha = \varphi_1 - \varphi_2$ miteinander. Im Gegensatz

geeignet zur Prüfung der Voraussetzung 4: ob ein meßbarer Winkelbereich ε der Reflexion besteht?

Leider dürfte in dem bisher experimentell gefundenen, schon bemerkenswert kleinen Bereich der Reflexion (vgl. unten) weniger diese theoretisch interessierende reine Interferenzbreite, als vielmehr der fehlerhafte Aufbau der reflektierenden Schichtungen im Kristallbau zur Geltung gekommen sein. Immerhin ist mit solchen Messungen die *praktisch* wichtige Größe erfaßt, die die Leistungsfähigkeit der Kristallmethode begrenzt.

Nach dem Gesagten ist es erforderlich, daß zur Auffindung und Messung der doppelten Reflexion der Sekundärkristall mit größter Präzision auf den richtigen Winkel einstellbar sein muß.

Zu diesem Zweck befand sich an der Drehachse V des Sekundärkristalls, mit ihr fest verbunden, ein 14 cm langer Hebelarm A, dessen äußeres, freies Ende mit einer Mikrometerschraube M von 0,5 mm Ganghöhe und einer Teilung von 50 Skalenteilen auf eine Umdrehung bewegt wurde (Fig. 1). Hiermit war eine Einstellung auf den gewünschten Winkel mit einem Fehler von höchstens ± 4 Bogensekunden möglich. Die Zwangläufigkeit der Drehung war dadurch verbürgt, daß das Achsenlager des Kristalls und die Mikrometerschraube fest untereinander und auf ein und demselben Stativ verschraubt waren. (In Fig. 1a ist der Deutlichkeit halber nur der Hebel A gezeichnet.)

Neben dieser Drehung um die (vertikale) Achse V, die parallel zur Längsrichtung der Spalte liegt, ist für den Sekundärkristall noch erforderlich die Justierung um eine hierzu senkrechte, der Reflexionsebene parallele (horizontale) Achse. Für

---

zur Parallelstellung findet hier bereits Dispersion statt. Ihr Betrag $d\alpha$ ist gleich der Differenz der Dispersion der Einzelkristalle:

$$d\alpha = d\lambda \cdot \left(\frac{1}{2 d_1 \cos \varphi_1} - \frac{1}{2 d_2 \cos \varphi_2} \right).$$

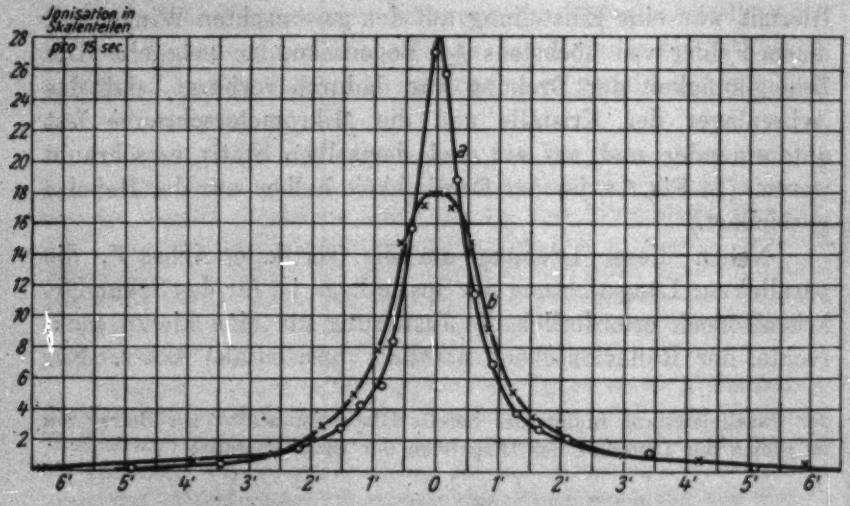
Bringt man K_{II} in die andere Lage doppelter Reflexion, in der $\alpha = \varphi_1 + \varphi_2$ ist, so wird die Dispersion gleich der Summe der Dispersion der Einzelkristalle.

In keiner der beiden Reflexionslagen von K_{II} besteht eine *streng* eindeutige Zuordnung zwischen Wellenlänge und Reflexionsstellung in Anbetracht der zur Haupteinfallsebene geneigten Strahlen.

diese Justierung ist — wie unten näher ausgeführt — bei weitem nicht so große Präzision erforderlich. Es war ausreichend, diese Drehung mit dem Justierschräubchen H am Kristallhalter vorzunehmen, dessen Stellung mit Lichtzeiger und besonderer Skala abgelesen wurde. Wir konnten damit Parallelstellung der Kristallflächen hinsichtlich dieser Achse mit einem Fehler von etwa $\pm 1/2$ Bogenminuten erreichen. Die Beobachtung der Winkeleinstellung der Kristalle erfolgte mit Spiegelablesung, die des Sekundärkristalls (Drehung um V) mittels Fernrohr an einer 7 m entfernten Skala.

Mit dieser einfachen Anordnung gelang es, die Intensitätsverteilung im zweifach reflektierten Strahlenbündel zu ermitteln.

Der Primärkristall war auf maximale Reflexion der K_α-Linie des Kupfers eingestellt; der auf möglichst kräftige Reflexion mit der Schraube H einjustierte Sekundärkristall wurde in sehr kleinen Schritten (ca. 15″) durch seinen Reflexionsbereich gedreht; nach jedem Schritt wird die reflektierte Intensität gemessen.



Winkelstellung des Sekundärkristalls in Bogenminuten.
Doppelte Reflexion der Cu-K_α-Linie an Kalkspat.
Fig. 3.

Zwei so erhaltene Kurven zeigt Fig. 3. Beide Kurven sind auf gleiche Primärintensität bezogen. Bei der breiteren Kurve b war absichtlich die Justierung H unvollkommen. Offenbar

bewirkt dies das geringere Maximum. In einem ähnlichen Fall bewirkte eine geringe Verbesserung der Justierung H sogleich eine höhere und engere Kurve: unabhängig aber von der exakten Justierung blieb die umschlossene *Reflexionsfläche nahezu gleich.* In den Einheiten der Zeichnung ist die Fläche von $a = 45{,}5$, von $b = 43{,}5$; während die Maxima bzw. 16,7 und 11 Proz. der Primärintensität betragen.

Die Kurve a läßt den äußerst schmalen Reflexionsbereich erkennen: die Halbweite beträgt nur 56 Bogensekunden.

Davis und Stempel fanden bei geschliffenen Kalkspaten Halbweiten derselben Größenordnung, die allerdings mit wachsenden Wellenlängen zunehmen. Bei einem Paar Kalkspaten mit ungeschliffenen Spaltflächen fanden sie die kleinste Halbweite (unabhängig von λ) von 16″.

3. Die kontinuierliche Kristalldrehung.

Die Halbweite der Reflexionskurven ist offenbar zum größten Teil durch Kristallfehler bedingt, zum kleineren Teil durch die reine Interferenzbreite ε. Da je nach dem Betrag der Kristallfehler und der Vollkommenheit der Justierung H die Maxima der Kurven sich ändern, während die *Fläche* der Kurve sich davon unabhängig ergab, so ist diese allein als Maß der Reflexionskraft anzusprechen. In ihre Definition muß daher noch ein *Winkel* in einer Einheit nach Übereinkommen aufgenommen werden.

Legt man keinen Wert auf die Kenntnis der Kurvenform, so ist die Messung mit dem Elektrometer geeignet, direkt die Fläche zu messen, indem man nach dem Vorgang von W. H. Bragg den Kristall mit konstanter Winkelgeschwindigkeit w durch seinen gesamten Reflexionsbereich rotieren und die gesamte hierbei reflektierte Intensität E durch das Elektrometer summieren läßt. Da E proportional $1/w$, ist das Produkt $E \cdot w$ eindeutig bestimmt und gleich der Fläche der Kurven von Fig. 3.

Der Reflexionskoeffizient R ist demnach gegeben durch:

$$R = \frac{E \cdot w}{I},$$

worin

I die einfallende (einfach reflektierte) Energie pro 1 sec,

E die (doppelt) reflektierte Gesamtenergie,

w die Winkelgeschwindigkeit der Drehung (Einheit: Winkel 1 in Bogenmaß = 57,3° pro 1 sec)

bedeutet.

Wir haben uns hier in den Bezeichnungen an W. L. Bragg, James und Bosanquet[1]) angeschlossen; als Einheit für w hatten wir ursprünglich, um nicht zu kleine Zahlen für R zu erhalten, die Geschwindigkeit von 1 Bogensekunde pro 1 Zeitsekunde gewählt, haben aber zwecks leichterer Vergleichsmöglichkeit nachträglich unseren Zahlen auch die von ihnen benutzte (oben angegebene) Einheit zugrunde gelegt.

Die praktische Durchführung der kontinuierlichen Drehung des Sekundärkristalls, die wegen des kleinen Reflexionsbereiches und der geringen Intensität mit sehr kleiner Winkelgeschwindigkeit erfolgen muß, wurde auf folgende Weise bewerkstelligt:

Um die Achse der Mikrometerschraube M (Fig. 1 b) wurde ein Faden gelegt, der am anderen Ende an einer Rolle befestigt war, die mit einer größeren Rolle zusammen (beide fest miteinander verbunden) auf derselben Achse saß. Letztere Rolle wird langsam gedreht durch Schnurverbindung mit einem Schwimmer in einem Wasserbehälter, aus dem das Wasser mit konstanter Geschwindigkeit ausfließt. Um letzteres zu erreichen, war die Ausflußöffnung — eine fein ausgezogene Glasspitze, mit dem Boden des Behälters durch Gummischlauch verbunden — in der Vertikalen beweglich und mit dem Schwimmer in einer aus der Figur ersichtlichen Weise so verbunden, daß sie sich stets um ebensoviel senkte wie dieser.

Besondere Sorgfalt mußte darauf verwandt werden, bei der langsamen Drehung Stauungen des Schwimmers, der eine besondere Führung erhielt, zu vermeiden. Es konnte dann aber erreicht werden, daß die Drehung tatsächlich gleichmäßig

---

1) W. L. Bragg, W. James u. H. Bosanquet, Phil. Mag. 12. S. 309. 1921.

erfolgte. In Tab. I gibt die 1. Spalte Stellungen der Mikrometerschraube, mit der die entsprechende Kristalldrehung *zwangläufig* verbunden ist, die 2. Spalte die Zeiten in Sekunden, zu denen sie erreicht wurden. In der 3. Spalte sind die zugehörigen Winkelgeschwindigkeiten in willkürlichen Einheiten notiert.

Tabelle I.

Mikrometerschraube	Zeit	Winkelgeschwindigkeit
0	0	0,258
15	58	0,256
25	97	0,263
35	185	0,263
45	173	

Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehler der Zeitmessung (Sekundenschläge).

Es mag hier noch kurz die Frage erörtert werden, ob die Drehung von K_{II} um die vertikale Achse V allein eine unberechtigte Einseitigkeit bedeutet. Auf die Notwendigkeit der Justierung um die horizontale Achse wurde bereits hingewiesen; eine doppelte Integration aber, wie sie hierdurch nahe gelegt erscheint, wäre falsch. Die kontinuierliche Drehung um die Achse V hat den Zweck, auch schief gelagerte Kristallpartien in richtige Reflexionsstellung zu bringen. Sind nun solche Anlagerungen in kleinen Winkeln auch gegen die Vertikale vorhanden, so ist doch leicht zu sehen, daß auch diese Teile durch Drehung um eben diese Achse (V) in passende Stellung gebracht werden; der reflektierte Strahl verläuft dann ein wenig schräg nach oben oder unten, gelangt aber noch in den Spalt S_3 der Ionisationskammer, da dieser in Vertikalrichtung lang genug ist. Die Drehung um die Achse V gibt somit schon allen in Betracht kommenden Teilen der Kristalloberfläche Gelegenheit zu voller Reflexion.

Hierin liegt der Grund, weshalb die Justierung des Kristalls um die horizontale Achse nicht sehr exakt ausgeführt zu werden braucht. Sie ist entsprechend unempfindlich im Vergleich zu der um die Achse V, weil schon das einfallende Strahlenbündel in Längsrichtung der Späte einen weit größeren

Winkelbereich umfaßt als quer zu ihnen. So konnten wir die Justierung um die horizontale Achse von der exakten Parallelstellung der Kristalloberflächen um 12 Bogenminuten verändern (bei Kalkspat; bei Steinsalz noch erheblich mehr), ohne daß sich ein anderer Wert von $E \cdot w$ ergab.

II. Die absolute Messung des Reflexionskoeffizienten.

4. Der Gang der Versuche im einzelnen.

Der Primärkristall und die Ionisationskammer werden nach erprobter Methode[1]) auf maximale Reflexion der benutzten homogenen Strahlung eingestellt. So ergibt sich die Intensität I. Der Spalt S_2 ist dabei genügend geöffnet (4 mm), um die volle reflektierte Intensität durchzulassen. Die Fläche des Sekundärkristalls wird zunächst optisch parallel zu der des Primärkristalles eingestellt. Nachdem die Ionisationskammer angenähert in die auf Fig. 1a ersichtliche Stellung gebracht ist, gelingt es leicht, durch Drehung an der Schraube M doppelte Reflexion zu erhalten, d. h. die Kristallebenen röntgenstrahlmäßig parallel zu stellen. Die hierbei sich zeigenden Abweichungen der Schleifebenen von den Netzebenen waren immerhin merklich. Der Spalt der Ionisationskammer wird dann genau auf Strahlmitte gebracht und mittels der Stellschraube H (Fig. 1b) eine etwa nötige Korrektur der Einstellung des Sekundärkristalls um die horizontale Achse gegeben. Hierauf werden durch langsames, schrittweises Drehen um die Vertikalachse V die Grenzen des Reflexionswinkelbereiches festgelegt. Um sicher zu sein, daß die Strahlung wirklich zu voller Reflexion kam, sind wir mit der kontinuierlichen Drehung stets noch erheblich über diese Grenzen hinausgegangen.

Während dieser summiert das Elektrometer selbsttätig über alle während der Drehung reflektierten Intensitäten Die Drehung setzt an bei einem außerhalb des Reflexionsbereiches liegenden Punkt; das Elektrometer wird isoliert und hierauf der Schwimmer durch Öffnen des Wasserausflusses in Tätigkeit gesetzt. Die Verhältnisse sind jeweils so gewählt,

1) Vgl. E. Wagner, Ann. d. Phys. 57. S. 459. 1918.

daß die Drehung selbsttätig jenseits des Reflexionsbereiches aufhört; der gesamte Drehbereich und die Zeitdauer, mithin die Winkelgeschwindigkeit, werden jedesmal gesondert bestimmt. Um genügend große Elektrometerausschläge zu bekommen, mußten wir die Dauer einer einmaligen Kristalldurchdrehung auf mehrere Minuten ausdehnen; ein etwa vorhandener (wenn auch stets sehr geringer) Gang des Elektrometers ohne Strahlung wurde deshalb unmittelbar vor und nach jeder Ablesung gesondert bestimmt.

Für *eine* Aufstellung beider Kristalle wurden 3—5 Werte gemessen (bei Kalkspat; bei Steinsalz wegen besonderer Schwierigkeiten 2—3), d. h. so oft der Sekundärkristall von neuem durch seinen Reflexionsbereich hindurchgedreht. Der Mittelwert gibt die Intensität der doppelt reflektierten Strahlung = E.

In unmittelbarem Anschluß hieran wird der Sekundärkristall wieder entfernt und nochmals I gemessen. Dies ist nötig, da trotz Konstanz von Spannung und Stromstärke im Entladungsrohr die Röntgenstrahlausbeute sich ändern kann. Meist ist die Änderung gering und die beiden Werte für I fallen nahe zusammen. Bei größerer Differenz, die eine sichere Interpolation nicht mehr gestattet, wurde die ganze Meßreihe verworfen.

5. Die Kristalle.

a) *Kalkspat.*

Wir untersuchten zwei glasklare Kalkspatexemplare, A und B, die (nach der [100]-Ebene) geschliffen waren und optisch vollkommen spiegelnde Oberflächen hatten. Jeweils einer der Kristalle wurde als Primärkristall verwandt. Beide Kristalle waren fast gleich groß: 3 mm dick, Seitenlänge (des Rhombus) je 3 cm. Die Winkelgeschwindigkeit der kontinuierlichen Kristalldrehung mußte wegen des engen Reflexionsbereiches auf etwa 4 Bogensekunden pro 1 Zeitsekunde herabgesetzt werden. Die genauen Werte sind (in der unter 3. definierten Einheit) in der Tabelle des folgenden Abschnittes angegeben.

b) *Steinsalz.*

Gute Spaltflächen sind bei Steinsalz äußerst schwierig zu erhalten. Selbst wenn sie optisch eben erscheinen, zeigen sie

für Röntgenstrahlen so starke Verwerfungen, daß die Reflexionskraft erheblich beeinträchtigt wird. W. L. Bragg, James und Bosanquet[1]) haben diese Erscheinnng eingehend untersucht und konnten zeigen, daß durch sorgfältiges Abschleifen der äußeren Kristallschichten die Reflexionskraft um mehr als 100 Proz. gesteigert werden kann. Sie mußten bis zu sehr tief liegenden Schichten abschleifen, um schließlich zu einem festen Grenzwert der Reflexionskraft zu gelangen. Auf die Reflexion in 2. (und höherer) Ordnung war diese Behandlung von weit geringerem Einfluß. Ihre Untersuchungen sind angestellt mit der Wellenlänge der RhK-α-Linie ($\lambda = 0{,}615$ Å).

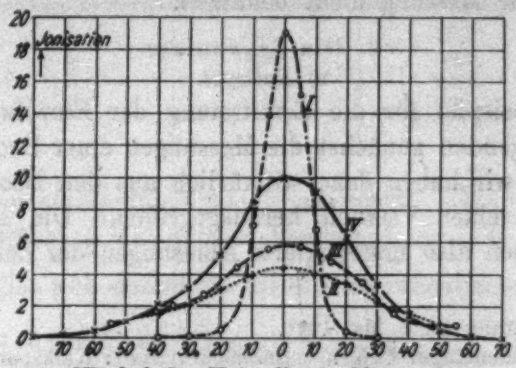
Für die von uns benutzten weichen Strahlen ($\lambda = 1{,}54$ und $1{,}93$ Å) liegen die Verhältnisse etwas anders. Durch starkes Abschleifen, welches auf feinem, auf eine Glasplatte geklebtem Schmirgelpapier vorgenommen wurde, wurde (nach flüchtiger Politur) die Reflexionskraft stark herabgesetzt. Durch sorgfältiges Polieren konnten wir sie aber bedeutend steigern, und zwar nun wesentlich über den anfänglichen Wert für die Spaltfläche hinaus. Dieser so erhaltene höchste Wert konnte schließlich weder durch weitere Politur, noch durch tieferes Abschleifen mit folgender neuer Politur weiter gesteigert werden.

Das Polieren geschah auf einer matten Glasscheibe, und zwar erhielten wir die besten Resultate durch Anhauchen der Kristalloberfläche. Es bildet sich dann beim Polieren dieser schwach befeuchteten Fläche ein wenig NaCl-Lösung, die als Poliermittel dient und sich auf dem matten Glas absetzt. Man poliert bis zur Trockenheit, wobei darauf zu achten ist, daß der Kristall nicht am Glase klebt. Dieser Prozeß muß wiederholt werden, bis die Reflexionskraft nicht weiter steigt.

Die Kurven der Fig. 4 geben ein Bild dieses Vorganges. Sie sind in *einfacher* Reflexion erhalten; Abszisse ist die Kristallstellung (Ionisationskammer fest auf Reflexionsmaximum), Ordinate die Elektrometerablesung. Kurve I gibt die Reflexion von einer guten Spaltfläche, Kurve II die von der stark abgeschliffenen und nur flüchtig polierten Fläche, Kurve III dasselbe nach etwas verbesserter Politur, Kurve IV endlich das

1) W. L. Bragg, W. James u. H. Bosanquet, a. a. O.

Endresultat durch die bestmögliche Politur. Die Spaltfläche gibt also ein erheblich größeres (und steileres) Reflexions-*maximum* als die beste polierte; der Flächeninhalt der Kurve I beträgt aber nur 65 Proz. desjenigen der Kurve IV.



Winkel des Kristalls (in Minuten).

Reflexion (einfach) der FeK α-Linie an Steinsalz (100) in verschiedenen Stadien der Bearbeitung des Kristalls.

Fig. 4.

Demgemäß wird auch in *zweifacher* Reflexion der Reflexionswinkelbereich des Sekundärkristalls erheblich ausgedehnt sein. Für Kalkspat haben wir diesen oben mit ca. 2 Bogenminuten angegeben; bei Steinsalz erstreckte er sich über 70—80 Bogenminuten. Das Reflexionsmaximum ist entsprechend sehr klein (gegen 2 Proz. der einfallenden Intensität). Aus diesem Grunde mußte auch die Bestimmung der Intensitätsverteilung im einzelnen, wie in Fig. 3 für Kalkspat, hier unterbleiben.

Aus dem gleichen Grunde wählten wir bei Messung des Reflexionskoeffizienten von Steinsalz als Primärkristall Kalkspat. Kalkspat ergibt wegen der wesentlich größeren Reflexions-„schärfe“ ein erheblich weniger divergentes Strahlenbündel, als es Steinsalz im gleichen Fall tun würde. Wir konnten also durch diese Anordnung eine Vergrößerung des ohnehin sehr großen nötigen Drehbereiches des Steinsalzsekundärkristalls vermeiden.

Obwohl wir, ohne zu kleine Elektrometerausschläge zu bekommen, die Winkelgeschwindigkeit der kontinuierlichen Drehung auf etwa 15 Bogensekunden pro 1 Zeitsekunde steigern konnten, erforderte eine Gesamtdrehung 9—10 Zeitminuten. An

das Elektrometer werden hierdurch größere Anforderungen bzgl. Isolation gestellt; im ganzen sind aus diesen Gründen die Messungen an Steinsalz weniger sicher als die an Kalkspat.

Wir konnten deshalb auch bei Steinsalz die schwachen β-Linien zur Messung nicht benutzen.

6. Die Ergebnisse.

a) *Kalkspat.*

Als Beispiel für die Ermittelung der Einzelwerte teilen wir im folgenden zunächst die Messungen einer Beobachtungsreihe mit; wir haben dazu willkürlich aus den Beobachtungsprotokollen einen Versuch herausgegriffen. Die angeführten Zahlen geben also unkorrigierte Ablesungen der Zeit, Elektrometer usw.

Beobachtung am 5. Mai 1921.

Wellenlänge: FeK-α. Sekundärkristall: Kalkspat B.

1. Einfach reflektierte Intensität (I).

Beobachtungszeit in Sek.	Stromstärke in Milliamp.	Elektrometerablesung (Skalenteile)
5	3,90	20,3
5	3,90	20,1
5	3,90	20,5

Elektrometerempfindlichkeit:

Spannung (Volt)	Ausschlag (Skalenteile)
0,128	8,9
0,234	16,1
0,324	22,0

2. Doppelt reflektierte Intensität (E).

(Der 2. Kristall ist justiert, wie oben geschildert. Kontinuierliche Kristalldrehung.)

Bereich der kontin. Trommelteile	Zeitdauer Drehung Sek.	Winkelgeschw. $w \cdot 10^5$	Stromstärke in Milliamp.	Elektrometerablesung (Skalenteile)
47	184	1,80	3,90	18,1
50	190	1,85	3,90	17,8
51	191	1,88	3,90	16,3
53	203	1,83	3,90	16,6
50	186	1,89	3,90	16,0

Elektrometerempfindlichkeit: wie oben.

3. Einfach reflektierte Intensität (I).

Beobachtungszeit in Sek.	Stromstärke in Milliamp.	Elektrometerablesung (Skalenteile)
5	3,83	19,8
5	3,90	20,0
5	3,90	20,4
5	3,90	20,0

Elektrometerempfindlichkeit: wie oben. „Gang" des Elektrometers während der ganzen Versuchsdauer = 0.

Es ergibt sich daraus für die einfach reflektierte Intensität:

am Anfang: 20,3
am Ende: 20,1
} Skalenteile in 5 sec.

Im Mittel (pro 1 sec): $I = 4{,}04$; korrigiert für Elektrometerempfindlichkeit (in willkürlichen Einheiten): $\underline{I = 4{,}24}$.

Bei der doppelten Reflexion ist die Winkelgeschwindigkeit w zu berechnen aus Drehbereich und Drehzeit; ein Trommelteil entspricht einer Drehung von 14,5 Bogensekunden. Es ist also z. B.

$$w = \frac{47}{184} \cdot 0{,}0000703 = 0{,}000018.$$

Die dort angeführten Elektrometerablesungen ergeben, bezogen auf ein einheitliches $\underline{w = 1{,}89 \cdot 10^{-5}}$, den Mittelwert 16,8. Für Elektrometerempfindlichkeit korrigiert, ergibt dies (in den für I benutzten Einheiten) den Wert:

$$\underline{E = 17{,}6.}$$

Wir erhalten somit:

$$\frac{E \cdot w}{I} = \frac{17{,}6 \cdot 1{,}89}{4{,}24} \cdot 10^{-5} = \underline{7{,}84 \cdot 10^{-5}.}$$

In gleicher Weise sind alle in der folgenden Tabelle mitgeteilten Werte ermittelt.

Tabelle II.

Absolute Werte des Reflexionskoeffizienten von Kalkspat (100).

a) Primärkristall: Kalkspat A.
Sekundärkristall: „ B.

λ in Å.	E ($I = 100$ gesetzt)	$w \cdot 10^5$	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$	Mittel
1,39 (CuK β)	410	1,82	7,46	
	407	1,89	7,70	
	447	1,82	8,13	
	375	1,99	7,46	
				7,70
1,54 (CuK α)	409	2,085	8,54	
	409	1,89	7,75	
	409	1,89	7,75	
	426	1,89	8,06	
	443	1,82	8,06	
	477	1,84	8,79	
	Aus den Flächen der Kurven von Fig. 3		8,15	
			7,80	
				8,10
1,75 (FeK β)	441	1,87	8,34	
	406	1,92	7,80	
				8,07
1,93 (FeK α)	415	1,89	7,84	
	440	1,89	8,32	
	414	1,90	7,86	
	398	1,90	7,52	
				7,88

b) Primärkristall: Kalkspat B.
Sekundärkristall: „ A.

λ in Å.	E ($I = 100$ gesetzt)	$w \cdot 10^5$	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$	Mittel
1,93 (FeK α)	447	1,75	7,82	
	415	1,77	7,35	
	449	1,81	8,12	
	472	1,75	8,27	
				7,89

Da für jede Meßreihe eine Neueinstellung der beiden Kristalle nötig waren, betreffen die Werte der Tabelle jeweils andere Kristallstellen. Ihre — innerhalb der Fehlergrenzen

— gute Übereinstimmung zeigt, daß mittels der kontinuierlichen Kristalldrehung eine eindeutige Bestimmung des Reflexionskoeffizienten möglich ist.

Durch *Vertauschen unserer beiden Kalkspate* (Tab. IIb) konnten wir zeigen, daß beide den gleichen Reflexionskoeffizienten, gemessen als $\frac{E \cdot w}{I}$, haben.

Es war ferner wegen des Einflusses auf die Reflexionsstärke zu prüfen, ob etwa die *angeschliffene* Kristalloberfläche wesentlich *abweicht von der kristallographischen Netzebene.* Die Wirkung solcher Schleiffehler ist zuerst von W. H. Bragg[1]) ausführlich erörtert und untersucht worden; sie kann eliminiert werden, indem man Kristall und Ionisationskammer nach der anderen Seite (vom Primärstrahl) hinüberschwenkt. Aus apparatellen Gründen konnten wir dies nicht ausführen, weshalb, mit gleicher Wirkung, der Kalkspat B als Sekundärkristall in einem Versuch um 180° in seiner Ebene gedreht benutzt wurde. Wir erhielten so mit $\lambda = 1{,}93$ den Wert $\frac{E \cdot w}{I} = 7{,}65 \cdot 10^{-5}$, in ausreichender Übereinstimmung mit denen aus Tab. II.

Die Einzelwerte der Tab. II differieren untereinander bis zu etwa 10 Proz.; da jeder Einzelwert selbst, wie das eingangs gegebene Beispiel zeigt, wesentlich genauer ist, dürften die angegebenen Mittelwerte auf etwa 5 Proz. richtig sein. Vereinzelte stärker abweichende Werte können zudem darauf hindeuten, daß hier Kristallfehler mitwirkten, die durch die Drehmethode nicht völlig ausgeglichen werden.

Der Wert für $\lambda = 1{,}39$ (CuKβ) ist, auch in der Einzelbeobachtung, wesentlich ungenauer, weil wir mit der verfügbaren Spannung diese Linie nur schwach erzeugen konnten; in geringerem Grade gilt dies auch für FeKβ.

b) *Steinsalz.*

Wir geben zunächst wieder ein dem obigen entsprechendes Beispiel einer einzelnen Meßreihe nach dem Beobachtungsprotokoll.

---

1) W. H. Bragg, Phil. Mag. 1914. S. 881.

Beobachtung am 1. Juni 1921.
Wellenlänge: CuKα. Sek.-Kristall: Steinsalz, poliert.
Prim.-Kristall: Kalkspat.

1. Einfach reflektierte Intensität (I).

Beobacht. Zeit in Sek.	Stromstärke in Milliamp.	Elektrometerablesung (Skalenteile)
8	4,20	18,1
8	4,20	18,0

Elektrometerempfindlichkeit.

Spannung (Volt)	Ausschlag (Skalenteile)
0,128	11,8
0,284	21,1

2. Doppelt reflektierte Intensität (E).
(Der Steinsalzkristall ist justiert; kontinuierliche Drehung.)

Bereich der kontinuierl. Drehung Trommelteile	Zeitdauer der kontinuierl. Drehung Sekunden	Winkelgeschwindigkeit $w \cdot 10^5$	Stromstärke in Milliamp.	Elektrometerabl. (Skalenteile)	Gang des Elektromet. (Sk.-Teile pro 3 Min.)
450	486	6,50	4,30	13,0	0,6
450	487	6,50	4,20	11,9	0,7

Elektrometerempfindlichkeit.

Spannung (Volt)	Ausschlag (Skalenteile)
0,054	5,15
0,128	12,05

3. Einfach reflektierte Intensität (I).

Beobacht. Zeit in Sek.	Stromstärke in Milliamp.	Elektrometerablesung (Skalenteile)
8	4,20	18,3
8	4,20	18,2

Elektrometerempfindlichkeit.

Spannung (Volt)	Ausschlag (Skalenteile)
0,128	12,3
0,284	22,0

Es ergibt sich aus den Beobachtungszahlen: die einfach reflektierte Intensität, pro 1 sec und korrigiert für Elektrometerempfindlichkeit:

am Anfang $I_1 = 17{,}8$,
am Ende $I_2 = 17{,}3$.
Im Mittel: $I = 17{,}5$.

Die beiden Elektrometerablesungen für E ergeben, abzüglich des Elektrometerganges und korrigiert für Elektrometerempfindlichkeit, die Werte 82,8, bzw. 75,5, im Mittel $\underline{E = 79{,}2}$ (mit $w = 6{,}50 \cdot 10^{-5}$).

Wir erhalten also:

$$\frac{E \cdot w}{I} = \frac{79{,}2 \cdot 6{,}50}{17{,}5} \cdot 10^{-5} = \underline{29{,}4 \cdot 10^{-5}}.$$

In der folgenden Tab. III sind die weiteren, in gleicher Weise erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle III.

Absolute Werte des Reflexionskoeffizienten von Steinsalz (100).

λ in Å.	E ($I = 100$ gesetzt)	$w \cdot 10^5$	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 15^5$	Mittel
1,54 (CuKα)	379	7,34	27,8	
	452	6,50	29,4	
	388	6,68	25,7	
				27,5
1,93 (FeKα)	322	6,40	20,6	
	260	6,40	16,7	
	332	6,20	20,6	
	348	6,20	21,5	
				20,0

Die Differenz der Einzelbeobachtungswerte ist hier also nicht unerheblich; der Grund liegt vorzugsweise in der Notwendigkeit so langer Beobachtungszeiten. Die Genauigkeit der angegebenen Mittelwerte darf unter diesen Umständen kaum höher als mit 10 Proz. veranschlagt werden.

Der Vergleich mit den Zahlen der Tab. II zeigt, daß Steinsalz wesentlich stärker reflektiert als Kalkspat, jedoch nur bei richtiger Messung der *gesamten*, nicht der *maximalen* Intensität. Die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten, die bei Kalkspat nur schwach hervortrat, ist hier bei Steinsalz stark ausgeprägt; wir werden unten hierauf ausführlich zurückkommen.

III. Relative Messungen in einfacher Reflexion.

7. Das Verhältnis des Reflexionskoeffizienten von Steinsalz zu dem von Kalkspat.

Nachdem für einen Kristall der Reflexionskoeffizient in absolutem Maße bestimmt ist, ist es möglich, ihn für weitere Kristallarten ohne die komplizierte Methode der doppelten Reflexion, nämlich durch Vergleich der *einfach* reflektierten Intensitäten einer homogenen Strahlung zu bestimmen.

Wir haben diese Methode benutzt, um das Verhältnis der absolut gemessenen Werte für Kalkspat und Steinsalz zu kontrollieren und um dadurch den absoluten Wert für Steinsalz an Hand des genaueren Kalkspatwertes zu verbessern.

Als homogene Strahlung verwandten wir wieder die K_α-Linien von Cu und Fe. Eine etwaige geringe Inkonstanz des Entladungsrohres kann wieder leicht durch Kontrollmessungen — Reihenfolge: $CaCO_3$—NaCl—$CaCO_3$ — eliminiert werden. Die Messung der reflektierten Intensität ist mit kontinuierlicher Kristalldrehung auszuführen; ferner ist es nötig, den gleichzeitig mit der Spektrallinie reflektierten Teil des kontinuierlichen Spektrums in Abzug zu bringen, denn das Verhältnis der Reflexionskraft zweier verschiedenartiger Kristalle ist infolge ihrer verschiedenen Dispersion (vgl. Abschnitt V) für homogene Strahlung ein anderes als für kontinuierliche Strahlung. Es genügt hier zu bemerken, daß der Betrag des Anteils des kontinuierlichen Spektrums durch Messungen der Intensität beiderseits außerhalb der Linie bestimmt wurde.

(In *doppelter* Reflexion war diese Trennung nicht nötig, denn hier sondert der Primärkristall, außer der Spektrallinie, einen ganz bestimmten — übrigens geringen und wenig intensiven — $\Delta\lambda$-Bereich aus dem kontinuierlichen Spektrum aus, und dieser Bereich kommt vollständig und ausschließlich zur Reflexion am Sekundärkristall.)

Der wirksame Reflexionsbereich ist bei einfacher Reflexion, wie wir sahen, erheblich größer als bei der doppelten Reflexion. Der Kristall wurde deshalb an Hand mit der Feinverstellung in kleinen Schritten nach den Schlägen einer Sekundenuhr gedreht. Die Ionisationskammer wurde schrittweise durch einen größeren Winkelbereich geführt, der den Winkel 2φ

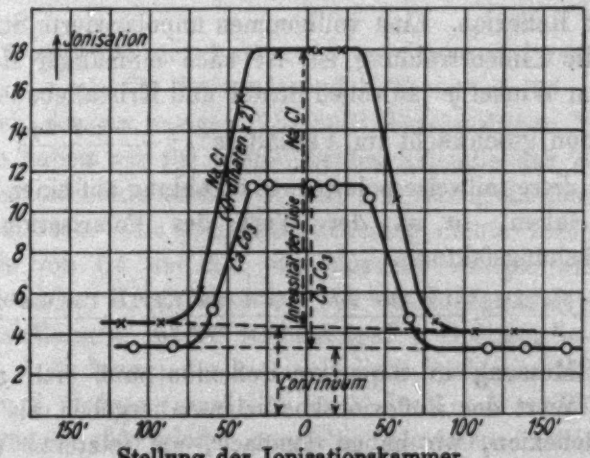
(φ = Reflexionswinkel der Spektrallinie) enthält; bei jeder einzelnen Position derselben wurde der Kristall durch seinen zugehörigen wirksamen Reflexionsbereich gedreht. Bei dieser Drehung summiert das Elektrometer automatisch zur Gesamtintensität; Drehbereich D und Winkelgeschwindigkeit w (in Bogenminuten pro 1 Zeitsekunde) betrugen hierbei:

Kalkspat: $D = 2^\circ 30'$; $w = 2{,}5$
Steinsalz: $D = 3^\circ 20'$; $w = 5{,}0$.

Man erhält auf diese Weise Kurven, wie sie in Fig. 5 wiedergegeben sind. Die Wellenlänge war hier die Cu-K_α-Linie; die Kurve für NaCl ist gegenüber derjenigen für $CaCO_3$ im halben Ordinatenmaßstab gezeichnet.

CuK α-Linie in *einfacher* Reflexion an NaCl und $CaCO_3$

$$I_{(NaCl)} = (18 - 4{,}3) \cdot 2 = 27{,}4$$
$$I_{(CaCO_3)} = 11{,}3 - 3{,}3 = 8{,}0$$
$$\frac{I_{(NaCl)}}{I_{(CaCO_3)}} = \frac{27{,}4}{8{,}0} = 3{,}4$$



Stellung der Ionisationskammer.

Fig. 5.

Die Kurven lassen deutlich auf beiden Seiten den Betrag des nach rechts hin (größere λ) schwach abnehmenden, kontinuierlichen Spektrums erkennen; inbegriffen ist hierin auch der Betrag der allgemeinen am Kristall *zerstreuten* Strahlung, die bei Kalkspat relativ stärker ist als bei Steinsalz. Da bei

jeder Position der Ionisationskammer Drehbereich und Winkelgeschwindigkeit der kontinuierlichen Kristalldrehung gleich groß genommen wurden, fallen in der Differenz: „gesamte gemessene Intensität minus kontinuierlicher usw. Untergrund“ auch diese Größen exakt heraus. Die Breite, in der die Linie in der Figur erscheint, ist im wesentlichen verursacht durch die weite Öffnung (2,4 mm, entsprechend einem Winkel von 1° 50′ von der Drehachse aus) des Ionisationskammerspaltes, die nötig war, um die volle reflektierte Intensität aufzufangen.

Die Art der Berechnung ist aus dem Beispiel der Fig. 5 ersichtlich. Die Mittelwerte aus je zwei gut übereinstimmenden Versuchsreihen für die Wellenlängen der Cu- bzw. FeK α-Linie sind in der folgenden Tab. IV gegenübergestellt den Quotienten aus den absolut gemessenen Reflexionskoeffizienten nach Tab. II und III.

An letzteren Zahlen ist eine geringe Korrektur angebracht, auf die wir hier kurz hinweisen wollen. Die *Polarisation* bei der Reflexion an einem Kristall verursacht einen Unterschied im Wert des Reflexionskoeffizienten in einfacher bzw. in doppelter Reflexion. Eine vollkommen unpolarisierte Strahlung (wie es die Linienstrahlung ist) ist nach einmaliger Reflexion unter dem Winkel φ (zwischen Strahl und Kristallebene) durch Polarisation geschwächt im Verhältnis $1 : \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2}$. Lassen wir jetzt diese teilweise polarisierte Strahlung auf einen zweiten Kristall fallen, so ist der Wert des Polarisationsfaktors (= Schwächungsfaktors):

$$\frac{1 + \cos^4 2\varphi}{2} : \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2} = \frac{1 + \cos^4 2\varphi}{1 + \cos^2 2\varphi} > \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2} .$$

Bei Messung in doppelter Reflexion muß sich also ein größerer Wert des Reflexionskoeffizienten ergeben als in einfacher Reflexion, wir haben demnach, um letzteren Wert zu erhalten, die in doppelter Reflexion gewonnenen Absolutwerte mit dem Faktor $\frac{1}{2} \frac{(1 + \cos^2 2\varphi)^2}{1 + \cos^4 2\varphi}$ zu multiplizieren.[1]) Wir

1) Bei kleinem Winkel, wie ihn W. L. Bragg verwendet ($\varphi = 6° 16'$), beträgt die Korrektur nur $^1/_2$ Promille; er dürfte sie wohl aus diesem Grunde unerwähnt gelassen haben. Bei uns erreicht sie (bei $\varphi = 20°$) 6,5 Pros.

teilen die betreffenden Zahlenwerte im Zusammenhang weiter unten mit (Tab. VI und VII).

Tabelle IV.

Relativ und absolut gemessene Reflexionskoeffizienten von Steinsalz und Kalkspat.

λ (in Å.)	$\frac{E \cdot w}{I}\left(\frac{NaCl}{CaCO_3}\right)$ relativ gemessen in einfacher Reflexion	$\frac{E \cdot w}{I}\left(\frac{NaCl}{CaCO_3}\right)$ absolute Werte nach Tab. II u. III, korrigiert für Polarisation
1,54 (CuK α)	3,4	$\frac{26,8}{7,95} = 3,4$
1,93 (FeK α)	2,4	$\frac{18,7}{7,5} = 2,5$

Die gute Übereinstimmung bedeutet im besonderen eine beachtenswerte Stütze für die in doppelter Reflexion wenig genau zu erhaltenden absoluten Werte von Steinsalz.

8. Das Verhältnis der Reflexion in 1. und 2. Ordnung (100) für Steinsalz und Kalkspat.

Nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchsmethode haben wir für unsere beiden Kristalle das Verhältnis der Reflexionsintensitäten in 1. und 2. Ordnung an den Flächen (100) gemessen. Als homogene Strahlung diente wiederum die $K\alpha$-Linie von Cu und Fe; die Messung erfolgte wieder mit kontinuierlicher Kristalldrehung bei verschiedenen Ionisationskammerstellungen, in der Reihenfolge: 1. Ordnung — 2. Ordnung — 1. Ordnung; der kontinuierliche Spektralanteil, in der Reflexion 2. Ordnung natürlich auch der Anteil vom Spektrum 1. Ordnung, mußte wieder sorgfältig gemessen und in Abzug gebracht werden.

Es ergeben sich bei dieser Messung Kurven, die denen der Fig. 5 vollkommen analog sind, so daß wir auf eine gesonderte Wiedergabe hier füglich verzichten können. Die in Tab. V angegebenen Verhältniszahlen sind Mittelwerte aus je zwei Versuchsreihen; der mögliche Fehler dieser Zahlen dürfte etwa 3 Proz. betragen.

Tabelle V.

Reflexion in 2. Ordnung (100) von Steinsalz und Kalkspat.

Kristall	λ (in Å.)	2. Ordnung (1. Ordnung = 100 gesetzt)	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ für 2. Ordnung
Kalkspat	1,54	8,3	0,66
	1,93	8,2	0,62
Steinsalz	1,54	14,8	4,0
	1,93	15,8	2,9

In der letzten Spalte sind nach Maßgabe der gemessenen Verhältniszahlen die Absolutwerte $\frac{E \cdot w}{I}$ der Reflexionskoeffizienten 2. Ordnung aus denen der 1. Ordnung (Tab. II und III) berechnet. Da die Messung der Verhältniszahlen in *einfacher* Reflexion erfolgte, waren für diese Rechnung die hinsichtlich Polarisation hierfür korrigierten Absolutwerte 1. Ordnung einzusetzen (vgl. vorigen Abschnitt).

IV. Theoretische Darstellung der Reflexionskoeffizienten.

9. Ergänzende Arbeiten.[1])

W. L. Bragg und seine Mitarbeiter[2]) untersuchten die Reflexion an verschiedenen Netzebenen von Steinsalz mit Strahlung einer einzigen Wellenlänge (RhK α-Linie; $\lambda = 0{,}615$ Å.). Den *absoluten* Wert des Reflexionskoeffizienten $\frac{E \cdot w}{I}$ bestimmten sie für die erste Ordnung an der (100)-Ebene zu 61,2 bzw. $55 \cdot 10^{-5}$ in ihrer letzten[3]) Arbeit zu $54{,}1 \cdot 10^{-5}$.

Die Reflexion in der 2. Ordnung fanden sie 19,9 Proz. der 1. Ordnung.

Ihre Methode — doppelte Reflexion, kontinuierliche Drehung des Kristalls, elektrometrische Messung der Gesamtreflexion — weicht nicht wesentlich von der unsrigen ab; die Intensitätsverteilung der Reflexion während der Drehung des Kristalls wurde nicht gemessen.

---

1) Eine Arbeit von A. H. Compton (Phys. Rev. 9. S. 1. 1917), zitiert bei W. L. Bragg, ist uns leider nicht zugänglich.

2) W. L. Bragg. Phil. Mag. 12. S. 309. 1921.

3) W. L. Bragg, a. a. O. 13. S. 1. 1921.

Dies taten Davis und Stempel[1]) an Kalkspat-100-Ebenen in einem Bereich der Wellenlängen von 0,32—0,84 Å. Leider sind ihre Resultate nur in beschränktem Maße zur Ergänzung unserer Messungen heranzuziehen.

Davis und Stempel glaubten, eine Winkelgeschwindigkeit nicht in die Definition des Reflexionskoeffizienten aufnehmen zu dürfen und nahmen deshalb als Maß des Reflexionskoeffizienten das Reflexions*maximum*, ausgedrückt in Prozenten der einfallenden, von einem Primärkristall reflektierten Intensität. Als Strahlung variabler Wellenlänge benutzten sie eng ausgeblendete Teile eines *kontinuierlichen* Spektrums.

Wir haben oben gesehen, daß die Benutzung des Maximums nicht angängig ist. So fanden auch Davis und Stempel, daß der Reflexionskoeffizient des Sekundärkristalls abhänge von der Beschaffenheit des Primärkristalls. Der Grund für diese Beobachtung dürfte darin liegen, daß die Güte des Primärkristalls, insbesondere bei nicht vorwiegend homogener einfallender Strahlung, die Breite des Reflexionswinkelbereiches des Sekundärkristalls, mithin das Reflexionsmaximum beeinflußt. Davis und Stempel beziehen deshalb ihre Resultate nur auf ausgewählte Kristall*paare*; sie finden für verschiedene Paare stark verschiedene Werte der Maximalreflexion. Den größten Wert erhielten sie mit einem Paar ausgezeichneter Spaltflächen; dieser soll dem für einen „idealen" Kristall anzunehmenden Werte (ca. 50 Proz.) sehr nahe kommen.

Es ist auffallend, daß die Wellenlängenabhängigkeit der Maximalreflexion für jedes ihrer drei Kristallpaare anders ausfällt; insbesondere muß es befremden, daß sie für ihr Kristallpaar A_2—B_2, welches als nicht vollkommen geschildert wird, eine deutlich gefundene Wellenlängenabhängigkeit theoretisch erörtern und formelmäßig begründen, während andererseits (auf Grund der Beobachtungen an dem sehr guten Kristall A_3—B_3) gesagt wird, daß der Reflexionskoeffizient für einen vollkommenen Kristall von λ unabhängig sei.

Davis und Stempel haben einige Kurven mitgeteilt, die die Intensitätsverteilung bei schrittweise gedrehtem Sekundärkristall wiedergeben. Die Kurven entsprechen denen in unserer

1) B. Davis u. W. Stempel, Phys. Rev. 17. S. 608. 1921.

Fig. 3. Wir haben aus diesen Kurven, die die kontinuierliche Kristalldrehung ersetzen können, den Ausdruck $\frac{E \cdot w}{I}$ berechnet (als Fläche der Kurven). Leider sind die mitgeteilten Kurven nicht vollständig, sondern mußten zwecks dieser Berechnung bis zur Abszissenachse (Intensität Null) ergänzt werden; hierdurch kommt eine geringe Willkür in die Rechnung. Wir haben sie durchgeführt an den 3 Kurven der Fig. 5 bei Davis und Stempel, die am besten hierfür geeignet waren, und fanden:

$$\frac{E \cdot w}{I} = \text{ca. } 8{,}9 \cdot 10^{-5} \quad \text{für } \lambda = 0{,}37 \text{ Å.}$$
$$0{,}58 \text{ „}$$
$$0{,}79 \text{ „}$$

Die Flächen sind nahezu gleich; die Maxima dagegen nehmen mit wachsender Wellenlänge ab. Davis und Stempel selbst haben in mehreren Fällen das Produkt aus Maximum und Halbweite der Kurven, also ein angenähertes Maß der Flächen, angegeben. Dieses finden sie selbst, sowohl in λ, als auch für die verschiedenen Kristallpaare, weit besser konstant als die Maxima; für die theoretischen Betrachtungen haben die Autoren es aber nicht benutzt.

Küstner[1]) hat kürzlich darauf hingewiesen, daß der Reflexionswert, den Davis und Stempel für $\lambda = 0{,}79$ Å. erhielten, nicht brauchbar sei, weil sich hier (Betriebsspannung 50 K. V.) bereits das Spektrum 2. Ordnung überlagert. Unter Benutzung von Messungen der spektralen Intensitätsverteilung, die Ulrey unter gleichartigen Bedingungen ausgeführt hat, berechnet Küstner, daß die (einfach reflektierte) Strahlung an dieser Stelle sich zu je 50 Proz. aus den Wellenlängen 0,79 und 0,395 zusammensetzt. Wenn also, wie Davis und Stempel dies für die Reflexions*maxima* feststellen, der Reflexionskoeffizient eine merkliche Wellenlängenabhängigkeit besitzt, gilt der hier gemessene Wert nicht für $\lambda = 0{,}79$, sondern für ein Mittel aus beiden Wellenlängen.

Küstner nimmt bei der Berechnung an, daß die Stärke der 2. Ordnung 20 Proz. der 1. Ordnung betrage. Wir halten

1) H. Küstner, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 97. 1921.

letzteren Wert für zu hoch und schließen weiter unten durch Extrapolation aus den von uns gemessenen, daß er für die fragliche Wellenlänge etwa 10 Proz. beträgt. Abgesehen davon aber begeht Küstner den Fehler, daß er diesen Wert, der für *homogene* Strahlung gilt, auch für das kontinuierliche Spektrum ansetzt. Da dieses bei der Reflexion in 2. Ordnung mehr als doppelt so weit spektral auseinandergezogen wird als in 1. Ordnung (gemessen werden Intensitäten $I_1 \cdot \Delta\lambda$, wobei $n \cdot \Delta\lambda = 2d \cos\varphi \Delta\varphi$; $n = 1, 2 \ldots$ und $\Delta\varphi = \text{const}$), so ist in diesem Falle nur etwa $^1/_2$ des Wertes, der für homogene Strahlung gilt, anzunehmen, also nach unserer Angabe etwa 5 Proz. Es ergibt sich dann, daß an der in Frage stehenden Stelle des Spektrums die 2. Ordnung nur mit 12 Proz. an der Gesamtintensität beteiligt ist. Diese geringe Inhomogenität kann aber nach den Ergebnissen unserer Messungen vernachlässigt werden, da bei richtiger Definition der Reflexionskoeffizient von λ nahe unabhängig ist; wir ziehen deshalb den betreffenden Wert von Davis und Stempel mit heran.

(Der erwähnte Fehler dürfte auch die Ursache sein, warum Küstner in Fig. 4 seiner Arbeit bei Reduktion eines von Behnken an NaCl gemessenen Spektrums zu negativen Intensitäten kommt. Küstner hat dort den zwei-, bzw. drei- und vierfach zu großen Betrag für die überlagerten Spektren 2., bzw. 3. und 4. Ordnung abgezogen.)

10. Die Theorie der Reflexion.

Wir benutzen für einen Vergleich mit den experimentellen Daten eine Formulierung der Theorie, die W. L. Bragg und seine Mitarbeiter (a. a. O.), anschließend an Darwin und Compton geben; dieselbe ist am besten allen Anforderungen des Experimentes angepaßt.

Ausgehend von der Zerstreuung der Röntgenstrahlen durch ein einzelnes Elektron wird in üblicher Weise — Einteilung in Fresnelsche Zonen, deren erste nur zu berücksichtigen ist — die Reflexion an einer Netzebene berechnet und dann unter Berücksichtigung der Interferenzbedingung über unendlich viele parallele Netzebenen summiert. Die Reduktion auf eine praktisch endliche Anzahl ergibt sich durch Berück-

sichtigung der Absorption; letztere ist im Falle der Reflexion eine selektiv verstärkte, worauf wir unten näher eingehen.

Reflexion tritt, bei streng homogener einfallender Strahlung, auch ein unter einem vom exakten Reflexionswinkel wenig verschiedenem Winkel $\varphi \pm \varepsilon$; berechnet man deren Intensität in Abhängigkeit von ε und integriert über einen genügend großen Winkelbereich, so erhält man die Gesamtreflexion für den Fall, daß der Kristall mit konstanter Winkelgeschwindigkeit rotiert. Eine etwaige Inhomogenität der einfallenden Strahlung beeinträchtigt die Gültigkeit der Rechnung nicht, da durch die Kristalldrehung jede vorhandene Wellenlänge mit voller Intensität zur Reflexion kommt[1]), mithin einfach summarische Überlagerung der Reflexionsintensitäten, die jede Wellenlänge für sich allein ergeben würde, stattfindet. — Praktisch werden hiermit gleichzeitig die Kristallunebenheiten erfaßt.

Die Durchführung der Rechnung führt, wenn wir im wesentlichen die Braggschen Bezeichnungen benutzen, zu der Gleichung:

$$(1)\quad R = \frac{E \cdot w}{I} = \frac{N^2 \cdot \lambda^3}{2\mu \cdot \sin 2\varphi} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot f^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2} \cdot e^{-B \sin^2 \varphi}$$

Es bedeutet darin:

N = Anzahl Atome pro 1 ccm,
φ = Reflexionsglanzwinkel zur Wellenlänge λ,
e = Ladung, m = Masse des Elektrons,
c = Lichtgeschwindigkeit.

Über die Definition von E, I, w vergl. S. 378. $\frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2}$ ist der bereits besprochene „Polarisationsfaktor" für den Fall einfacher Reflexion.

$e^{-B \sin^2 \varphi}$, den „Temperaturfaktor"[2]), werden wir für unseren Fall zweckmäßig noch etwas anderes schreiben. B ist eine Funktion von λ der Form $B = b/\lambda^2$; bei den Messungen

---

1) Abweichend z. B. von Lorentz (s. J. Kern, Phys. Zeitschr. 15. S. 136. 1914), der eine Reflexionsformel für *feststehenden* Kristall (Laueanordnung) ableitet und deshalb über einen $d\lambda$-Bereich integrieren muß. Vgl. auch Anm. S. 408.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. 43. S. 40. 1914.

W. L. Braggs und seiner Mitarbeiter war $\lambda = \text{konst}$; wir wählen ($\lambda \neq \text{const}$) die Schreibweise:

$$\text{Temperaturfaktor} = e^{-b\frac{\sin^2\varphi}{\lambda^2}} = e^{-b\left(\frac{n}{2d}\right)^2}; \quad n\cdot\lambda = 2d\sin\varphi.$$

Sie zeigt, daß der Faktor unabhängig von λ ist für gleiche Ebene und Ordnung der Reflexion.

Die „Strukturfunktion" der zerstreuenden Atome f tritt an die Stelle der Elektronenzahl Z pro Atom, wenn nicht alle an den einzelnen Elektronen gestreuten Wellen miteinander in Phase sind. f bedeutet also diejenige Elektronenzahl, die, in einem Punkt vereinigt, eine der beobachteten gleiche Intensität zerstreuen würden; im Grenzfalle $\varphi = 0$ wird $f = Z$. Nach Debye[1]) ist f eine reine Funktion von $\left(\frac{\lambda}{\sin\varphi}\right)$, also wiederum unabhängig von λ für gleiche Netzebene und Ordnung der Reflexion.

Der Absorptionskoeffizient μ, der schließlich noch in Gleichung (1) eingeht, ist eine hinsichtlich ihrer λ-Abhängigkeit vorläufig unbestimmte Größe. Im allgemeinen ist bekanntlich $\mu = \alpha\cdot\lambda^x$, wo x etwa zwischen 2,7 und 2,9 liegt; im Falle der Reflexion gilt aber für die betreffende Wellenlänge ein größerer (selektiver) Absorptionskoeffizient. Die Wellenlängenabhängigkeit von μ ist bisher noch nicht untersucht worden; wir nehmen an, daß sie durch λ^x darstellbar sei.

11. Vergleich zwischen Beobachtung und Theorie.

Indem wir alle, für gleiche Netzebene und Ordnung der Reflexion konstanten Größen zusammenfassen, schreiben wir die Gleichung (1):

$$(2) \qquad R = \frac{E\cdot w}{I} = C\cdot f^2\cdot\frac{1+\cos^2 2\varphi}{\sin 2\varphi}\cdot\frac{\lambda^3}{\lambda^x}.$$

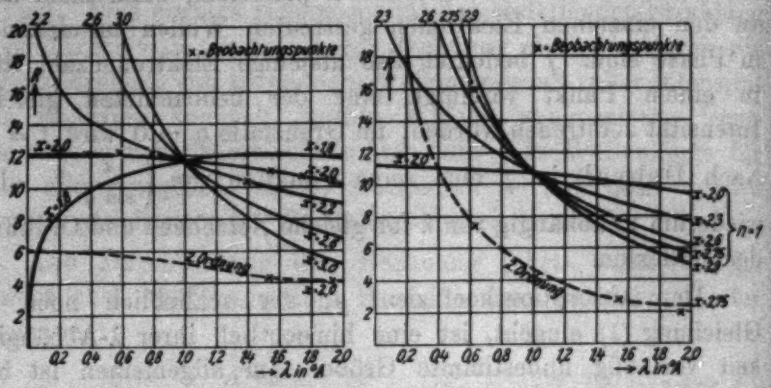
C unterscheidet sich für die verschiedenen Ordnungen der Reflexion um die Änderung im „Temperaturfaktor" $e^{-b(2d)^2}$ bzw. $e^{-b\cdot d^2}$ für 1. bzw. 2. Ordnung).

Je nach dem Wert des Exponenten x haben wir verschiedene Wellenlängenabhängigkeiten für R. In Fig. 6 sind

1) P. Debye, Gött. Nachr. S. 70. 1915.

einige derartige Kurven für Gleichung (2) gezeichnet mit Werten für x zwischen 1,8 und 3,0; Abszisse ist λ, Ordinate R in willkürlichen Einheiten.[1]) Die Kurven sind für Kalkspat und Steinsalz etwas verschieden (*a* und *b*), da die Gitterkonstante d in die Formel eingeht, wenn wir φ durch λ ausdrücken; aus dem gleichen Grunde ergibt sich eine andere Kurvenform für die 2. Ordnung.

a) Kalkspat: $d = 3{,}029$ Å b) Steinsalz: $d = 2{,}814$ Å



$$R = \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin\varphi \cos\varphi} \cdot \frac{\lambda^3}{\lambda^x} \qquad (n \cdot \lambda = 2d \sin\varphi)$$

Fig. 6.

Es besteht dann die Aufgabe, diejenige Kurve herauszusuchen, die den experimentell gefundenen Verlauf von R am besten wiedergibt; der entsprechende Wert von x ist in $\mu = \alpha \cdot \lambda^x$ einzusetzen. Wir nehmen an, daß x den gleichen Wert für 1. und 2. Ordnung der Reflexion haben muß.

a) *Kalkspat.*

Die Beobachtungsdaten (Tab. II auf S. 386) zeigen, daß x etwa $= 2$ anzunehmen ist; die betreffende Kurve in Fig. 6a besitzt nur eine geringe Wellenlängenabhängigkeit. Eine genaue Entscheidung (zwischen 1,9—2,1) wäre aus unsern Beobachtungen allein nicht möglich; wir konnten aber hier den

1) Für sehr kurze Wellen, etwa von $\lambda = 0{,}3$ abwärts, wird diese Darstellung merklich falsch, da dann $\mu = \alpha\lambda^x + \sigma \cdot \varrho$ zu setzen ist (σ = Massenstreukoeffizient, ϱ = Dichte). Dies verhindert, daß — wie es in unserer Darstellung erscheint — für $\lambda = 0$ $R = \infty$ werden könnte.

aus den Beobachtungen von Davis und Stempel von uns berechneten Wert $\frac{E \cdot w}{I} = 8{,}9 \cdot 10^{-5}$ für $\lambda = 0{,}37$ bis $0{,}79$ heranziehen, wodurch, trotz der Unsicherheit des letzteren Wertes, $x = 2{,}0$ sicher festgelegt wird. Für $\lambda = 0{,}37$ gibt nämlich Gleichung (1), gerechnet mit $x = 2{,}1$ bzw. $1{,}9$, die Werte $\frac{E \cdot w}{I} = 9.6 \cdot 10^{-5}$ bzw. $8{,}1 \cdot 10^{-5}$, und diese Abweichung ist größer als die Unsicherheit in der Berechnung nach Davis und Stempel. — In Fig. 6a sind, in passendem Maßstab die vorhandenen Beobachtungswerte eingezeichnet. Mit Ausnahme des unsicheren Wertes für $\lambda = 1{,}39$ fügen sie sich gut der Form der angegebenen Kurve ein.

Nachdem hiermit die λ-Potenz festgelegt ist, war der Faktor $C \cdot f^2$ so zu bestimmen, daß zahlenmäßig bestmögliche Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie erreicht wird. Dies erforderte:

$$\begin{aligned} &1.\ \text{Ordnung:} && C_1 f_1^{\,2} = 1{,}446\,, \\ &2.\ \text{„} && C_2 f_2^{\,2} = 0{,}304\,. \end{aligned}$$

Die Berechnungen sind in Tab. VI den (auf einfache Reflexion korrigierten) Beobachtungszahlen gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung ist besonders bemerkenswert für die Reflexion 1. Ordnung, weil hier ein sehr großer Wellenlängenbereich umfaßt ist.

Bei der 2. Ordnung treten Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung erst in der 3. (als unsicher fortgelassenen) Dezimale auf.

Da für Kalkspat weder μ noch b (in Exponenten des Temperaturfaktors) bekannt sind, läßt sich die wünschenswerte Berechnung des Zahlenwertes von f hier nicht ausführen.

Der hier ermittelte Wert $x = 2{,}0$ für den Absorptionskoeffizienten $\mu = a \cdot \lambda^x$ deutet zunächst auf ein vom üblichen ($x =$ ca. $2{,}8$) stark abweichendes Verhalten des selektiven Absorptionskoeffizienten hin. Da sich für Steinsalz (vgl. unten) auch in diesem Falle die gewöhnliche λ-Potenz ergibt, liegt es nahe, dies auch bei Kalkspat anzunehmen und dafür die Strukturfunktion f mit einem Faktor $\lambda^{0{,}4}$ zu versehen. Allerdings widerspricht dies der Darstellung $\left[f = f\left(\frac{\lambda}{\sin\varphi}\right)\right]$, und es läßt

sich auch für den Faktor keine physikalische Bedeutung angeben. Wir müssen die Frage offen lassen.

Tabelle VI.

Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Werten des Reflexionskoeffizienten für *Kalkspat (100).*

1. Ordnung.

Beobachter	λ (in Å.)	φ	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ *beobachtet* in doppelter Reflexion (Tab. II)	$\frac{1}{2}\frac{(1+\cos^2 2\varphi)^2}{1+\cos^4 2\varphi}$	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ Beobacht. korrigiert auf einfache Reflexion	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ *berechnet* nach Gleichg. (2) mit $C_1 f_1^2 = 1{,}446$; $x = 2{,}0$
Davis und Stempel	0,37	3° 30′	ca. 8,9	1	ca. 8,9	8,75
	0,58	5° 30′				8,65
	0,79	7° 30′				8,55
Wir	(1,39)	13° 16′	(7,7)	0,988	(7,6)	8,10
	1,54	14° 43′	8,10	0,982	7,95	7,95
	(1,75)	16° 46′	(8,07)	0,969	(7,82)	7,75
	1,93	18° 34′	7,88	0,953	7,51	7,55

2. Ordnung.

Beobachter	λ (in Å.)	φ	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ aus Beobachtungen nach Tab. V (einfache Refl.)	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ berechn. nach Gleichung (2) mit $C_2 f_2^2 = 0{,}304$; $x = 2{,}0$
Wir	1,54	30° 32′	0,66	0,66
	1,93	39° 32′	0,62	0,62

b) *Steinsalz.*

In derselben Weise wie bei Kalkspat ist zunächst die λ-Potenz zu ermitteln; möglichst guter Anschluß an alle Beobachtungszahlen erfordert der Wert $x = 2{,}75$. Fig. 6b läßt erkennen, daß, obwohl im einzelnen die eingetragenen Beobachtungspunkte nicht so gut wie bei Kalkspat auf eine bestimmte Kurve fallen, doch alle durch die genannte Kurve am besten approximiert werden.

Einigermaßen sicheres Zahlenmaterial, das bei Steinsalz zur Verfügung steht, gestattet uns, hier den Wert der Struktur-

funktion f selbst zu ermitteln. Nach W. L. Bragg und seinen Mitarbeitern ist für $\lambda = 0{,}615$:

$$\left.\begin{aligned} B &= 4{,}12 \text{ (berechnet)} \\ \mu &= 16{,}30 \text{ für 1. Ordnung (100)} \\ &= 12{,}66 \text{ „ 2. „ (100)} \end{aligned}\right\} \text{(gemessen)}.$$

(Der Wert des normalen Absorptionskoeffizienten ist 10,7.)

Wir berechnen daraus vermöge $B = b/\lambda^2$ und $\mu = a \cdot \lambda^{2{,}75}$ (λ in Å.):

$$\begin{aligned} b &= 1{,}56, \\ a &= 62{,}00 \text{ für 1. Ordnung,} \\ &= 48{,}16 \text{ „ 2. „} \end{aligned}$$

Gleichung (1) liefert dann, wenn für $\frac{E \cdot w}{I}$ die beobachteten Werte eingesetzt werden, die in der folgenden Tab. VII angeführten Zahlen für f. Bei der Rechnung wurde angenommen:

$$\begin{aligned} e/m &= 5{,}31 \cdot 10^{17}, \\ e &= 4{,}774 \cdot 10^{-10}, \\ c &= 3 \cdot 10^{10}, \\ N_{(Na+Cl)} &= 4{,}49 \cdot 10^{22}. \end{aligned}$$

Die Forderung der Theorie, daß f (in gleicher Ordnung der Reflexion) unabhängig von λ sei, scheint nach Tab. VII. gut erfüllt zu sein.

In der letzten Spalte der Tabelle ist demgemäß ein konstanter mittlerer Wert — $f_1 = 21{,}0$ in 1. Ordnung, $f_2 = 12{,}9$ in 2. Ordnung — benutzt und umgekehrt hiermit nach Gleichung (2) der Wert $\frac{E \cdot w}{I}$ berechnet. Diese Spalte ermöglicht also wieder den direkten Vergleich der Formel mit den Beobachtungsdaten; letztere sind wie oben auf einfache Reflexion zu korrigieren.

Es sei erwähnt, daß wir f hier pro *Molekül* NaCl angegeben haben, eine Einzelbestimmung von f_{Na} und f_{Cl} — wie sie W. L. Bragg angibt — ist aus unseren Beobachtungen nicht möglich, weil nur die Reflexion an den (100)- und (200)-Ebenen gemessen wurde, welche beide Atomarten in gleicher Zahl enthalten.

Tabelle VII.

Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Werten des Reflexionskoeffizienten für *Steinsalz* (*100*).

1. Ordnung.

Beobachter	λ (in Å.)	φ	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ beobach. in doppelter Reflexion (Tab. III)	$\frac{1}{2} \frac{(1+\cos^2 2\varphi)^2}{1+\cos^4 2\varphi}$	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ Beobachtungen korrigiert auf einfache Reflexion	$f_{(Na+Cl)}$	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ ber. nach Gleichung (2) mit $f = 21{,}0$, $x = 2{,}75$, $C = 0{,}01532$
Bragg	0,615	6° 16′	54,1	0,9995	54,1	21,0[1])	54,1
Wir	1,54	15° 52′	27,5	0,975	26,8	21,9	24,8
„	1,93	20° 2′	20,0	0,936	18,7	20,5	19,7

2. Ordnung.

Beobachter	(λ in Å)	φ	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 10^5$ aus Beobacht. nach Tab. V (einfache Refl.)	$f_{(Na+Cl)}$	$\frac{E \cdot w}{I} \cdot 15^5$ berechnet nach Gleichung (2) mit $f = 12{,}6$, $x = 2{,}75$, $C = 0{,}01702$
Bragg	0,615	12° 38′	10,75	13,0[1])	10,2
Wir	1,54	33° 9′	4,0	12,8	3,8
„	1,93	48° 15′	2,9	12,0	3,2

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den in der letzten Spalte berechneten Werten ist beim Steinsalz weniger gut als bei Kalkspat; hinsichtlich des allgemeinen Verlaufes kann sie aber als befriedigend bezeichnet werden. Auffallend ist die Differenz bei $\lambda = 1{,}93$ in der 2. Ordnung, welche die möglichen Beobachtungsfehler überschreitet.

1) Diese Werte stimmen nicht überein mit den von W. L. Bragg usw. in ihrer letzten Arbeit (Phil. Mag. 13. 1921) angegebenen. Sie haben nämlich dort die absolute Messung von $\frac{E \cdot w}{I}$ für (100)-Steinsalz nach einer zweiten Methode (*Durch*strahlung verschieden dicker Kristallplatten) ausgeführt und erhalten damit einen anderen Wert als nach der Reflexionsmethode (49,5 gegenüber 54,1). Wir mußten hier zum Vergleich mit unseren Messungen den Wert zugrunde legen, den sie nach der gleichen Methode wie wir erhielten. Bragg usw. benutzten den kleineren Wert und berechneten damit statt der oben angeführten Werte für $f_{Na+Cl} = 20{,}10$ bzw. 12,5.

c) *Das Verhältnis der Reflexionen in 1. und 2. Ordnung.*

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tab. VI und VII bereits verwertet; es zeigte sich dort, daß sie sich gut den theoretisch zu erwartenden Werten anschließen. Wir wollen hier nur kurz darauf hinweisen, daß auch dieses Verhältnis eine ausgesprochene Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt. Aus Messungen dieser Art wurde früher die Kristallstruktur erschlossen; im wesentlichen auf Grund der unten eingeführten Größe A. Es ist aber bemerkenswert, daß die feinere Betrachtung eine Wellenlängenabhängigkeit dieses Verhältnisses ergibt, die auch von der theoretischen Reflexionsformel (Gl. 1) in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen gefordert wird. Aus Gl. (1) oder (2) folgt, daß das Verhältnis der Reflexionskraft 2. Ordnung zu der 1. Ordnung durch

$$\frac{R_2}{R_1} = A \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\varphi_2) \sin 2\varphi_1}{(1 + \cos^2 2\varphi_1) \sin 2\varphi_2} \tag{3}$$

darstellbar ist, wobei φ_1 bzw. φ_2 die einander entsprechenden Reflexionswinkel 1. bzw. 2. Ordnung (verknüpft durch die Relation $\sin \varphi_2 = 2 \sin \varphi_1$) sind und A eine für den Kristall und die Netzebene charakteristische Konstante. Bis auf diesen Proportionalitätsfaktor hängt also der Verlauf von R_1/R_2 *allein von* φ ab, d. h. er ist, auf Winkel bezogen, für alle Kristalle der gleiche. Wenn für einen Kristall R_2/R_1 bei *einem* Winkel gemessen, d. h. A bekannt ist, ist hiermit R_2/R_1 für alle Winkel (oder Wellenlängen) gegeben.

Gl. (3) ist — mit $A = 1$ — in Fig. 7 dargestellt in Abhängigkeit von φ_1; an der Kurve fällt besonders der starke Anstieg von etwa $\varphi_1 = 20°$ an auf, der darauf beruht, daß R_2 hier (R hat ein Minimum bei einem Winkel, der etwas kleiner als 45° ist) ansteigt; man vergleiche dazu die punktierte Kurve in Fig. 6 b.

In Fig. 7 sind diejenigen Winkel φ_1 markiert, bei denen die Cu- bzw. Fe-K α-Linie an Kalkspat und Steinsalz reflektiert werden. Man ersieht daraus, daß in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen (Tab. V auf S. 394) R_2/R_1 für Steinsalz nach größeren φ (oder λ) zunimmt, während es für Kalkspat bei den gleichen Wellenlängen abnimmt (von 8,8 Proz. auf 8,2 Proz.); zwischen beiden Punkten liegt aber das tiefere

(ca. 8,1 Proz.) Minimum und die merkliche Zunahme von R_2/R_1 ist hier erst bei größeren Wellenlängen zu erwarten.

Es sei noch betont, daß Fig. 7 natürlich das wahre Größenverhältnis von:

$$\left(\frac{R_2}{R_1}\right)_{NaCl} : \left(\frac{R_2}{R_1}\right)_{CaCO_3}$$

nicht richtig wiedergibt; dieses hängt von A ab.

Das Verhältnis der Reflexionskraft der 2. zu dem der 1. Ordnung. R_2/R_1 in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel φ_1 der 1. Ordnung, berechnet mit $A = 1$.
Es ist für Kalkspat: $A = 0{,}210$
„ Steinsalz: $A = 0{,}400$

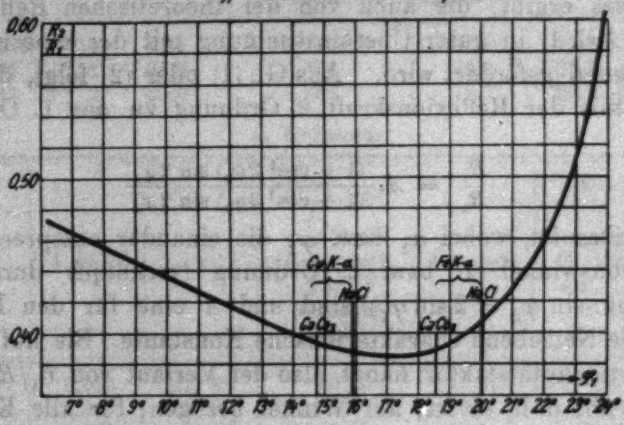


Fig. 7.

Wieweit diese Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie auch quantitativ erfüllt ist, läßt Tab. VIII erkennen, in der die von Bragg und seinen Mitarbeitern ($\lambda = 0{,}615$) und von uns beobachteten Werte R_2/R_1 (in Proz.) für Steinsalz mit den nach Gl. (1) berechneten zusammengestellt sind; letztere sind direkt aus der letzten Spalte Tab. VII (1. und 2. Ordnung) zu entnehmen.

Tabelle VIII.

R_2/R_1 für Steinsalz.

λ in Å.	2. Ordnung in Proz. der 1. Ordnung	
	beobachtet	berechnet
0,615	19,9	18,9
1,54	14,8	15,4
1,93	15,8	16,3

Bei Kalkspat besteht für unsere Wellenlängen volle Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie, wie schon aus Tab. VI ohne weiteres ersichtlich ist. Für kurze Wellen liegen sichere Messungen von R_2/R_1 an Kalkspat nicht vor. W. L. Bragg[1]) hat früher mit erheblicher Unsicherheit hierfür den Wert 20 Proz. beobachtet mit der Rh-K α-Linie; er schloß damals auf Grund weiterer Messungen und der wahrscheinlichen Struktur des $CaCO_3$-Kristalls, daß der wahre Wert etwa 11 Proz. sein müsse. Extrapoliert man in der angegebenen Weise von unseren Beobachtungen auf $\lambda = 0{,}615$, so erhält man den Wert 10 Proz.

V. Die (Ionisations-) Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum bei Reflexion an Kalkspat und Steinsalz.

Gelegentlich einer anderen Untersuchung haben wir kürzlich mit der Ionisationsmethode das *kontinuierliche* Spektrum einer Ag-Antikathode durchgemessen unter Verwendung einmal von Kalkspat, andererseits von Steinsalz als reflektierendem Kristall. Die Ergebnisse geben eine anschauliche Bestätigung der vorstehenden Messungen.

Charakteristische Linien treten im untersuchten Spektralbereich (Betriebsspannung = 10500 Volt) nicht auf, außer der auf Grund einer geringen Verunreinigung sehr schwach vorhandenen $K\alpha$-Linie von Eisen (in Fig. 8 fortgelassen). Die Kristalle waren die gleichen, die wir bei den obigen Messungen benutzten: Kalkspat *A* und der in geschildeter Weise polierte Steinsalzkristall.

Im Absatz 7 ist bereits kurz erwähnt worden, daß der Fall der Reflexion einer kontinuierlichen Primärstrahlung — gegenüber einer monochromatischen oder spektral begrenzten — gesondert zu betrachten ist. Diese Notwendigkeit tritt besonders deutlich hervor, wenn zwei verschiedene Kristalle miteinander verglichen werden sollen.

Der Unterschied besteht darin, daß im Falle monochromatischer Strahlung diese eine eindeutig bestimmte einfallende Intensität (I) darstellt, daß dagegen im Falle eines kontinuierlichen Spektrums zunächst dessen gesamte Intensität zur Verfügung steht. Der Kristall reflektiert hieraus bei einer be-

1) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. 89. S. 468. 1914.

stimmten Einstellung diejenige Intensität, die in einem kleinen $\Delta\lambda$-Bereich des Spektrums liegt; diese ist also rückwärts als „einfallende" Strahlung zu bezeichnen. Sie ist, wenn wir mit I_λ die *spezifische Intensität* zur Wellenlänge λ bezeichnen, gegeben durch $I_\lambda \cdot \Delta\lambda$.

Man kann in diesem Sinne sagen, daß die „einfallende" Intensität selbst vom Kristall abhängt; denn nach der Reflexionsbedingung ist $\Delta\lambda = 2d \cdot \cos\varphi\, \Delta\varphi$. Hierin ist $\Delta\varphi =$ const. durch die Versuchsanordnung gegeben, nämlich bei Messung mit feststehendem Kristall durch die Divergenz der einfallenden Strahlen, bei Messung mit Drehkristall durch diese und die Weite des Ionisationskammerspaltes. Der Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ im reflektierten Strahl ist also bestimmt durch die Größe der *Dispersion*. Bei einem Kristall mit größerem d z. B. erscheint das ganze Spektrum auf einen kleineren Winkelbereich zusammengedrückt, so daß in dem gegebenen $\Delta\varphi$ hier eine größere Intensität liegt.[1])

1) Die Intensität der Reflexion bei kontinuierlicher Primärstrahlung ist für die Laue-Anordnung (feststehender Kristall) von H. A. Lorentz gerechnet. (Mitgeteilt bei J. Kern, Phys. Zeitschr. 15. S. 136. 1914.) Wenn wir die dort angegebene Gleichung in denselben Einheiten und Bezeichnungen wie oben schreiben und in gleicher Weise die Absorption der Strahlen im Kristall berücksichtigen, so lautet sie (wir benutzen die Abkürzungen nach Gl. (2)):

$$\frac{I_r}{I_\lambda} = C \cdot f^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin 2\varphi} \cdot \frac{\lambda^3}{\lambda^2} \cdot \frac{\lambda \cdot \cos\varphi}{\sin\varphi}.$$

I_r ist hier die reflektierte Intensität *pro Zeiteinheit*, im Unterschied von E (= *Gesamt*intensität bei Kristalldrehung), I_λ (einfallende Strahlung pro 1 sec) wieder die spezifische Intensität. — Wollen wir diese Formel mit der von uns benutzten vergleichen, müssen wir als einfallende nicht die spezifische Intensität setzen, sondern den tatsächlich zur Reflexion gelangenden Spektralbereich:

$$I_\lambda \cdot \Delta\lambda = I_\lambda \cdot 2d \cdot \cos\varphi \cdot \Delta\varphi = I_\lambda \cdot \frac{\lambda}{\sin\varphi} \cdot \cos\varphi \cdot \Delta\varphi = I.$$

Es ergibt sich dann aus der obigen Formel:

$$\frac{I_r}{I} = C \cdot f^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin 2\varphi} \cdot \frac{\lambda^3}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\Delta\varphi}.$$

Da schließlich $I_r \cdot \Delta\varphi = E \cdot w$ gesetzt werden kann, folgt hieraus, daß der Lorentzsche Fall (fester Kristall, kontinuierliches Spektrum) und der Darwin-Comptonsche Fall (Drehkristall, homogene Strahlung) zum gleichen Resultat führen, wie auch nicht anders erwartet werden kann. (Vgl. das oben Folgende.)

Dies gilt im besonderen, wenn die Gitterkonstante d dadurch auf $^1/_2$, $^1/_3$ usw. „verkleinert" wird, daß man beim gleichen Kristall zu höheren Ordnungen der Reflexion übergeht. Wenn $\alpha_n = R_n/R_1$ das Verhältnis der Reflexionsintensität n^{ter} zu 1. Ordnung für monochromatische Strahlung bedeutet, so ist es für kontinuierliche durch $\alpha_n \cdot \frac{\cos \varphi_n}{n \cdot \cos \varphi_1}$ gegeben.

Um die an Kalkspat und Steinsalz gemessenen Spektren sowohl untereinander als auch mit den oben unter Verwendung homogener Strahlung erhaltenen Werten vergleichen zu können, müssen wir sie auf gleiche einfallende Intensität I_1 umrechnen, was durch Multiplikation der Reflexionswerte mit dem Faktor $\frac{1}{2d \cos \varphi}$ geschieht.

Wir haben auch diese Messung mit Kristalldrehung in gleicher Weise, wie dies oben beschrieben wurde, ausgeführt. Allerdings liefert bei kontinuierlicher Strahlung die Reflexion auch am feststehenden Kristall richtige Resultate, denn der monochromatischen Bestrahlung bei Kristalldrehung ist gleichberechtigt eine Bestrahlung des feststehenden Kristalls mit einer kontinuierlichen Folge von Wellenlängen. Es ist nur dafür Sorge zu tragen, daß die volle, bei einer Kristallstellung reflektierte Strahlung auch zur Messung gelangt. Da Steinsalz zu der im Primärstrahl vorhandenen Winkeldivergenz noch seine eigene beträchtliche Fehlerdivergenz hinzufügt (vgl. Absatz 5b), konnten wir mit der größten möglichen Öffnung unseres Ionisationskammerspaltes diese Bedingung nicht mit Sicherheit erfüllen. (Im Falle der Linienstrahlung bewirkt die schon angenäherte Fokussierung, daß eine geringere Öffnung bereits ausreicht.) Bei Reflexion am gedrehten Kristall ist die gemessene Gesamtintensität proportional der Weite des Ionisationskammerspaltes, und diese also gleichgültig, wenn sie nur bei beiden Versuchen gleich groß ist. Dies war bei den Messungen erfüllt (Weite des $S_2 = 1{,}2$ mm); die allgemeine am Kristall zerstreute Strahlung wurde gesondert gemessen und abgezogen.

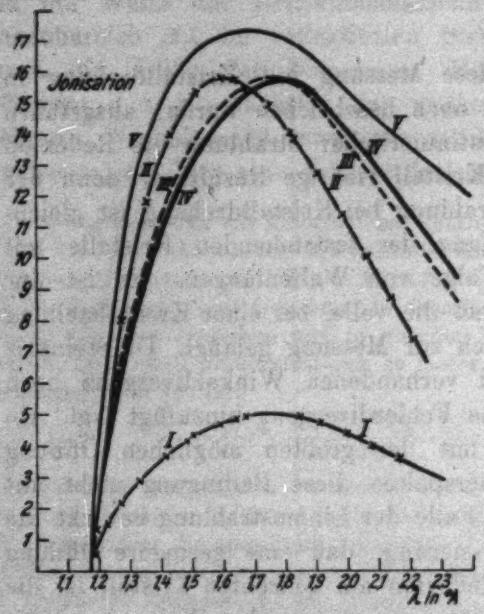
Die erhaltenen Spektren sind in Fig. 8 dargestellt; die gemessenen „Intensitäten"[1]) sind dort bereits mit dem Faktor

1) Wir verstehen darunter hier und im folgenden stets die durch *Ionisation* gemessene Intensität.

$\frac{1}{2d\cos\varphi}$ multipliziert. Um die Verschiedenartigkeit der spektralen Verteilung deutlicher zu zeigen, ist (punktiert) die gemessene Kalkspatkurve so weit proportional vergrößert, daß ihr Maximum auf die Höhe desjenigen der Steinsalzkurve kam.

Der relative Verlauf beider Kurven entspricht durchaus dem, was wir zu erwarten haben; es ergeben sich die Ordinatenverhältnisse bei den Wellenlängen:

$\frac{NaCl}{CaCO_3}$	$\lambda = 1{,}54$	$15{,}6 : 4{,}51 = 3{,}45 : 1$,
	$\lambda = 1{,}93$	$12{,}15 : 4{,}67 = 2{,}60 : 1$.



Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Röntgenstrahlspektrum einer Ag-Antikathode bei 10 500 Volt und Reflexion an Kalkspat bzw. Steinsalz.

I = Reflexion an Kalkspat
II = „ „ Steinsalz
III = I proport. vergrößert
IV = I *und* II korrigiert für Kristalleinfluß
V = wahre Intensitätsverteilung

Fig. 8.

Diese Werte stehen in gutem Einklang mit den in Tab. IV auf S. 393 angegebenen Verhältniszahlen. Es folgt daraus, daß wir nahe auf dieselbe Kurve kommen, wenn wir die beiden gemessenen Kurven gemäß den von uns ermittelten Werten des Reflexionskoeffizienten bezüglich des Kristalleinflusses korrigieren. Es sei noch darauf hingewiesen, daß dieses Resultat eine weitere Bestätigung der (weniger sicheren) an Steinsalz gemessenen Absolutwerte bedeutet. Es hat den Anschein, als

ob die Abweichungen, die sich in Tab. VII zwischen Experiment und Formel ergaben, nicht so sehr auf Beobachtungsfehler, als vielmehr darauf zurückzuführen sind, daß bei Steinsalz die Formel den Wellenlängenverlauf des Reflexionskoeffizienten nicht exakt wiederzugeben vermag.

Kurve IV zeigt die Intensitätsverteilung frei von Kristalleinflüssen. Es ist dort die an Kalkspat gemessene Kurve zugrunde gelegt, die ja nur eine geringe Korrektur erfordert, und sowohl zur Interpolation zwischen den Punkten, für die der Reflexionskoeffizient gemessen wurde, als auch zur Extrapolation nach beiden Seiten, die Formel (2) benutzt, die guten Anschluß an die Beobachtung ergab.

Kurve V endlich stellt die wahre Intensitätsverteilung dar, wie sie sich nach Berücksichtigung aller anderen fälschenden Einflüsse ergibt. Diese bestehen in der *Absorption der Strahlung*

1. im Al-Fenster, durch welches die Röntgenstrahlen austreten; seine Absorption wurde nach Entfernung vom Rohr direkt gemessen;

2. in der Luftstrecke vom Al-Fenster bis zum Ionisationskammerspalt. Sie betrug 15,3 cm; der Absorptionskoeffizient von Luft ist gesetzt $\mu = 3{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda^{2.8}$;

3. in der Ionisationskammer (18,4 cm Länge, Luftfüllung); die Stärke der Ionisation ist proportional der auf 18,4 cm Luftstrecke *absorbierten* Röntgenstrahlenenergie gesetzt. Sekundärstrahlung von den Kammerwänden kommt nach vorgenommener Prüfung nicht zur Geltung;

4. in der Antikathode. Der eine von uns hat dieselbe gemessen und wird über Einzelheiten demnächst in seiner Dissertation berichten.

Zusammenfassung.

1. Durch eine Methode doppelter Reflexion und Benutzung monochromatischer Strahlung wird der Reflexionskoeffizient R für die (100)-Ebenen von Kalkspat und Steinsalz in absolutem Maß und in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($\lambda = 1{,}39$—$1{,}93$ Å) bestimmt. Die Messung erfolgt mit kontinuierlicher Drehung desjenigen Kristalls, an dem die zweite

Reflexion erfolgt; nur die hierbei elektrometrisch summierbare Gesamtintensität ergibt sich als das wahre Maß von R.

2. Der Reflexionskoeffizient von Kalkspat wird als nahe unabhängig von der Wellenlänge gefunden; für Steinsalz nimmt er mit wachsender Wellenlänge stark ab. Im Mittel reflektiert Steinsalz etwa 3 mal so stark als Kalkspat; bei feststehendem Kristall und monochromatischer Bestrahlung kann dagegen Kalkspat stärkere Reflexion ergeben, da dieselbe bei Steinsalz (verschieden je nach Beschaffenheit der Oberfläche) sich über einen erheblich größeren Winkelbereich erstreckt.

3. Durch vergleichende Messungen in einfacher Reflexion wird das Verhältnis der absoluten Werte von R für beide Kristalle bestätigt.

4. Es wird das Verhältnis R_2/R_1 der Reflexionskraft für die 1. und 2. Ordnung (100) an beiden Kristallen für die Wellenlängen der Cu- und Fe-K-α-Linie gemessen; hierbei ergibt sich eine charakteristische theoretisch zu erwartende Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Wellenlänge.

5. Unter Hinzuziehung von Werten des Reflexionskoeffizienten für kürzere Wellenlängen, die von W. L. Bragg und Mitarbeitern (Steinsalz), sowie von Davis und Stempel (Kalkspat) gemessen sind, wird die Wellenlängenabhängigkeit von R mit der theoretischen Formel verglichen. Hierbei ergibt sich für Kalkspat eine gute, für Steinsalz eine befriedigende Übereinstimmung; im letzteren Fall wird die Zerstreuungsfunktion der Atomelektronen für das Molekül NaCl zahlenmäßig berechnet und im Einklang mit der Theorie unabhängig von der Wellenlänge für gleiche Netzebene und Reflexionsordnung gefunden.

6. Die Kenntnis des Reflexionskoeffizienten wird benutzt, um ein mit Kalkspat und Steinsalz gemessenes kontinuierliches Spektrum einer Ag-Antikathode bezüglich des fälschenden Kristalleinflusses zu korrigieren; die Korrektur führt auf identische Kurven in Bestätigung der direkten Messungen. Bei dieser Vergleichung sind praktisch wichtige Unterschiede bei der Reflexion monochromatischer und kontinuierlicher Strahlung zu berücksichtigen.

Die Korrektur des gemessenen Spektrums auch für Absorption in sämtlichen durchstrahlten Medien führt auf die

(bis auf etwaigen Einfluß der Ionisation) wahre Intensitätsverteilung in kontinuierlichem Röntgenspektrum.

Dem Kaiser Wilhelm-Institut sowie Hrn. Geheimrat W. Wien sind wir für Überlassung wertvoller Apparate zu großem Dank verpflichtet.

München, Physikal. Institut der Universität, im März 1922.

(Eingegangen 5. April 1922.)

Zusatz am 22. Juli 1922. Davis und Stempel[1]) haben neuerdings Messungen des Reflexionskoeffizienten von *Steinsalz* im kurzwelligen Gebiet angestellt; Versuchsanordnung und Methode waren die gleichen wie bei den oben zitierten Messungen an Kalkspat. Sie haben also auch hier wieder nicht die *gesamte*, doppelt reflektierte Intensität gemessen, sondern nur Maximalreflexion und Halbweite der Intensitätskurve. In Übereinstimmung mit unserem Befund ergibt sich letztere als sehr groß, zwischen etwa 10 und 20 Bogenminuten; die Maximalreflexion ist dem gegenüber erheblich geringer als bei Kalkspat (ca. 5—25 Proz.), woraus Davis und Stempel den Schluß ziehen, Steinsalz reflektiere an sich schwächer als Kalkspat. Die Annahme wird hinfällig bei richtiger, eindeutiger Definition des Reflexionsvermögens. Soweit die mitgeteilten Resultate eine nachträgliche, angenäherte Umrechnung in $\frac{E \cdot w}{I}$ gestatten, ist eine erfreuliche Übereinstimmung mit unseren Angaben zu verzeichnen. Sowohl der Größe nach, als auch hinsichtlich der ausgesprochenen Wellenlängenabhängigkeit von R entsprechen die Werte (für die Wellenlängen $\lambda = 0{,}295$, 0,491 und 0,686 Å) dem, was nach der durch W. L. Braggs und unsere Messungen bestätigten Formel zu erwarten ist. Im einzelnen finden Davis und Stempel differierende Werte für verschiedene Kristallexemplare und verschiedene Bearbeitung derselben. Die Untersuchung dieser Einflüsse ist nicht so eingehend durchgeführt, daß ein genaueres Urteil möglich wäre.

1) Bergen Davis und W. M. Stempel, Phys. Rev. 19. S. 504. 1922.

2. *Ein Beitrag zur Theorie der Lichtzerstreuung kugelförmiger Medien und Berechnungen für das nach zweimaliger Innenreflexion austretende Lichtbüschel;*

von Johannes Rosenberg.

(Gekürzte Leipziger Dissertation.)

Inhalt: Einleitung. — I. Teil. Das Gleichungssystem für ein Büschel der Ordnung $\varkappa$ und seine Auswertung. 1. Die Grundlagen und die Aufstellung der Gleichungen. 2. Über die Auswertung der Integrale. 3. Über die Verteilung der einzelnen Lichtbüschel im Beobachtungsgebiet. Gegenüberstellung von Berechnungen Wieners und Rayleighs. — II. Teil. Berechnungen für das Büschel zweiter Ordnung an Wassertropfen von von $^1/_2$ bis 8 Wellenlängen Durchmesser. 1. Die Grundlagen der Rechnung. 2. Einiges über die Zahlenrechnung. 3. Die Integrationen. 4. Die Intensitäten in den verschiedenen Beobachtungsrichtungen. 5. Über die anderen Lichtbüschel. 6. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Reflexionen und Brechungen, die eine ebene Lichtwelle bei der Störung durch eine isotrope, nicht absorbierende, durchsichtige Kugel erfährt, lassen eine unendliche Reihe von Lichtbüscheln entstehen, die hinsichtlich ihrer Intensität und ihrer Ausbreitung im Raume sehr verschieden sind und sich in der mannigfachsten Weise übereinander lagern. Von diesen sind die Intensitäten des nach einmaliger Innenreflexion wieder austretenden Büschels bereits des öfteren berechnet worden, zuletzt und am exaktesten von Möbius.[1]) In Anlehnung an seine Arbeit soll im folgenden ein Gleichungssystem aufgestellt werden, das jedes der im Innern der Kugel beliebig oft reflektierten und danach mit der Ordnungszahl $\varkappa$ gekennzeich-

---

1) W. Möbius, Zur Theorie des Regenbogens an Kugeln von 1 bis 10 Lichtwellenlängen Durchmesser, Preisschr. d. Fürstl. Jablonowskischen Ges. z. Leipzig. XL 1912, gekürzt abgedruckt in Ann. d. Phys. 40. S. 736. 1913.

neten Lichtbüschel, sowie das außen zurückgeworfene und das unreflektiert hindurchgehende Licht, bei dem hiernach $\varkappa = -1$ bzw. 0 wäre, unter Einsetzung des jeweiligen Wertes von $\varkappa$ zu berechnen gestattet. Man kann dann zu den so erhaltenen Amplituden die Phasen ermitteln und mit ihrer Hilfe in jeder Beobachtungsrichtung alles in Betracht kommende Licht zur Interferenz bringen. Ist das für eine genügende Anzahl von Richtungen rings um die Kugel geschehen, so ist damit die wirkliche Lichtverteilung gewonnen, wie sie die experimentelle Beobachtung, abgesehen von den Randbeugungen und der Absorption, zeigen würde. Der Betrag des gesamten zerstreuten Lichtes muß schließlich gleich dem des einfallenden Lichtes sein.

Ferner war es nötig, die von Möbius in der genannten Arbeit begonnene Berechnung der Lichtzerstreuung für Kugeldurchmesser vom Neunfachen der Wellenlänge λ bis zu einem Bruchteile derselben mit den gleichen Parametern fortzusetzen. Die kleinsten der gewählten Kugeln können dann zu einer Vergleichung ihrer hier auf der Grundlage des Huygens-Fresnelschen Prinzips ermittelten Lichtzerstreuung mit den Ergebnissen dienen, die Lord Rayleigh[1]) nach seiner Theorie der Beugung an so kleinen Teilchen erhalten hat. Damit wird gleichzeitig die Frage der Anwendbarkeit jenes Prinzips bei so kleinen Störungskörpern entschieden werden können.

I. Teil: Das Gleichungssystem für ein Büschel der Ordnung $\varkappa$ und seine Auswertung.

1. Die Grundlagen und die Aufstellung der Gleichungen.

Die einfallende ebene Lichtwelle sei monochromatisch, von der Wellenlänge λ und werde fürs erste als geradlinig polarisiert angenommen. Die Schwingungsebene bilde den Winkel φ mit der Beobachtungsebene (Fig. 1), die durch die Richtung des einfallenden Strahles, den Kugelmittelpunkt M und den Beobachtungspunkt P bestimmt ist. Die Entfernung p des Punktes P von M sei groß gegen r. Die Richtung nach P, die Beobachtungsrichtung, bilde mit der Richtung nach der Lichtquelle den Beobachtungswinkel N.

---

1) Lord Rayleigh, The Incidence of Light upon a Transparent Sphere of Dimensions Comparable with the Wave-Length. Proc. Roy. Soc. London 84. S. 25. 1910.

Wenn ε der Einfallswinkel, β der durch den Brechungsexponenten n nach

(1) $$\sin \varepsilon = n \cdot \sin \beta$$

bestimmte Brechungswinkel ist, so ist bekanntlich die Gesamtdrehung $\delta_\varkappa$, die der Strahl von seiner ursprünglichen Richtung aus für die Ordnung $\varkappa$ bis zum Austritt im ganzen erfährt,

(2) $$\delta_\varkappa = 2(\varepsilon - \beta) + \varkappa(\pi - 2\beta).$$

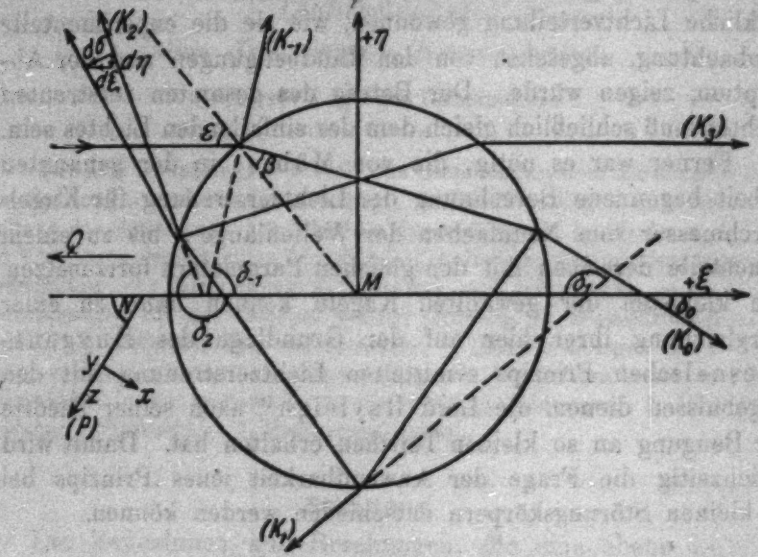


Fig. 1. (Beobachtungsebene.)

Aus (1) und (2) folgt

(3) $$\frac{d\delta_\varkappa}{d\varepsilon} = 2 - 2(\varkappa + 1)\frac{d\beta}{d\varepsilon} = 2 - 2(\varkappa + 1)\frac{\cos\varepsilon}{n\cos\beta}.$$

Die Koordinaten der Wellenflächen, die aus der ebenen Welle durch die Deformationen an bzw. in der Kugel entstehen, können in derselben Weise wie in Möbius' erster Bearbeitung des Regenbogenproblems[1]) als Funktionen von ε dargestellt werden. Man erhält in bezug auf das in Fig. 1 angedeutete Achsensystem

(4) $$\xi : r = A_\varkappa \cos\delta_\varkappa + \sin\varepsilon \cdot \sin\delta_\varkappa,$$

5) $$\eta : r = -A_\varkappa \sin\delta_\varkappa + \sin\varepsilon \cdot \cos\delta_\varkappa,$$

1) W. Möbius, Abh. d. Math.-Phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 30. S. 112. 1907. Ann. d. Phys. 33. S. 1497. 1910.

wo

$$A_\varkappa = b + 2\cos\varepsilon - 2(\varkappa+1)n\cos\beta \tag{6}$$

und

$$b = a:r + 2(\varkappa+1)n + n:[2n - 2(\varkappa+1)] - 2. \tag{7}$$

a ist der auf der ξ-Achse gemessene Abstand zwischen Wellen- und Brennfläche und zwar von der letzteren nach M zu positiv gerechnet. Die dritte Koordinate dieser Umdrehungsflächen wird durch den Winkel ω zwischen Einfalls- und Beobachtungsebene dargestellt. Dabei soll das Licht in der Richtung der $+\xi$-Achse kommen und im Bereich der $+\eta$-Achse auftreffen. Welche der unendlich vielen Wellenflächen benutzt wird, welchen Wert man also bei einem bestimmten Büschel für a oder b festsetzt, ist theoretisch gleichgültig. Wegen der später zu erwähnenden Zylinderfunktionen und Reihenentwicklungen empfiehlt es sich meist, möglichst kleine Flächen zu wählen. Definiert man das Bogenelement $d\sigma_\varkappa$ der in der Beobachtungsebene liegenden Wellenlinie als positiv mit zunehmendem ε, so ergibt sich (Fig. 1) mit Hilfe von (4) und (5)

$$\frac{1}{r}\frac{d\sigma_\varkappa}{d\varepsilon} = \cos\varepsilon - A_\varkappa\frac{d\delta_\varkappa}{d\varepsilon}. \tag{8}$$

Durch Drehung von $d\sigma_\varkappa$ um den sehr kleinen Winkel $d\omega$ entsteht das Wellenflächenelement $df_\varkappa$.

Die Anwendung des Huygens-Fresnelschen Prinzips in seiner von Kirchhoff[1]) vervollkommneten Form bedeutet die Summierung aller auf der Wellenfläche vorhandenen, noch mit dem „Strahlungsfaktor"

$$k = \frac{1}{2p\lambda}(1 - \cos N\cos\delta + \sin N\sin\delta\cos\omega)\ ^2) \tag{9}$$

multiplizierten Lichterregungen. Wenn man jedoch das einfallende Licht von der Schwingungsrichtung φ in zwei senkrecht bzw. parallel zu jeder Einfallsebene polarisierte Komponenten zerlegt, ergeben sich zwei Amplituden, deren Schwingungsrichtungen auf jedem $df_\varkappa$ verschieden sind, auf die also

1) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. Aufl. 6. S. 1034ff. 1906 oder P. Drude, Lehrb. d. Optik, S. 168. 1906.

2) W. Möbius, Preisschriften usw., S. 7. 1912. Nach genauester Winkeldefinition (vgl. Drude, Lehrb. d. Optik, S. 172. 1912) muß das Vorzeichen wie oben geändert werden.

das obige Prinzip nicht ohne weiteres anwendbar ist. Es muß daher eine weitere Zerlegung nach drei für alle df_x gleichen Richtungen vorgenommen werden. Bei der Auswahl dieser Richtungen und bei der ganzen weiteren Berechnung soll Möbius' Verfahren beim Büschel erster[1]) Ordnung auf den vorliegenden allgemeinen Fall übertragen werden; die ausführlichere Herleitung aller folgenden Größen kann daher unterbleiben. Die drei Komponenten sind nun so anzusetzen, daß die eine (y) senkrecht zur Beobachtungsebene, die anderen in der Beobachtungsebene parallel (z) bzw. senkrecht zur Beobachtungsrichtung (x, Fig. 1) schwingen. Die z-Komponente kann dann für das Weitere fortfallen. Es verbleibt also die Integration für x und y über die ganze Wellenfläche. Veränderliche sind ω und ε mit den Grenzen $-\pi$ bis $+\pi$, bzw. 0 bis $\pi:2$. Die Integrationen nach ω können allgemein durchgeführt werden und ergeben Zylinderfunktionen erster Art (J^0, J^1, J^2, J^3 in den folgenden Gleichungen). Die verbleibenden Integrale nach ε bilden die Grundlage zu jeder Rechnung mit bestimmten Parametern. Wenn die Indizes x und y sich auf die beiden oben genannten Komponenten beziehen, so ist im Beobachtungspunkt P die Lichtstärke

$$J = J_x + J_y \tag{10}$$

$$J_x = \frac{\pi^2 r^4 \cos^2\varphi}{4 p^2 \lambda^2}\,(C_x^2 + S_x^2), \qquad J_y = \frac{\pi^2 r^4 \sin^2\varphi}{4 p^2 \lambda^2}\,(C_y^2 + S_y^2). \tag{11}$$

Die in den Klammern stehenden Größen C_x, C_y usw. sind als Teilamplituden zu bezeichnen und haben folgende Werte:

$$C_x = \int_0^{\pi:2} (\cos u \cdot e_1 - \sin u \cdot e_2)\, d\varepsilon, \tag{12}$$

$$S_x = \int_0^{\pi:2} (\sin u \cdot e_1 + \cos u \cdot e_2)\, d\varepsilon, \tag{13}$$

$$C_y = \int_0^{\pi:2} (\cos u \cdot e_3 - \sin u \cdot e_4)\, d\varepsilon, \tag{14}$$

$$S_y = \int_0^{\pi:2} (\sin u \cdot e_3 + \cos u \cdot e_4)\, d\varepsilon, \tag{15}$$

1) W. Möbius, Preisschriften usw. S. 4. 1912.

wo

$$(16)\quad \begin{cases} e_1 = g_1 J^0(v) + g_2 J^2(v), & e_2 = g_3 J^1(v) + g_4 J^3(v), \\ e_3 = g_5 J^0(v) + g_6 J^2(v), & e_4 = g_7 J^1(v) - g_8 J^3(v), \end{cases}$$

$$(17)\quad \begin{cases} g_1 = b_1 \cos N + b_2 \cos^2 N + b_3, & g_2 = b_4 \cos N + b_5 \cos^2 N - b_3, \\ g_3 = b_6 \sin N + b_7 \cos N \sin N, & g_4 = b_8 \cos N \sin N, \\ g_5 = b_1 + b_9 \cos N, & g_6 = -b_4 - b_{10} \cos N, \\ g_7 = b_{11} \sin N, & g_8 = b_8 \sin N, \end{cases}$$

$$(18)\quad \begin{cases} b_1 = a_1 + a_3, & b_2 = a_2 + a_4 - a_5, & b_3 = a_5, \\ b_4 = a_1 - a_3, & b_5 = a_2 - a_4 + a_5, & b_6 = 2a_6, \\ b_7 = \frac{7}{2} a_7 + \frac{1}{2} a_8, & b_8 = \frac{1}{2} a_8 - \frac{1}{2} a_7, & b_9 = a_2 + a_4, \\ b_{10} = a_2 - a_4, & b_{11} = \frac{1}{2} a_7 + \frac{3}{2} a_8, & \end{cases}$$

$$(19)\quad \begin{cases} a_1 = a_{s\varkappa}, & a_2 = -a_{s\varkappa} \cos\delta, & a_3 = -a_{t\varkappa} \cos\delta, \\ a_4 = a_{t\varkappa} \cos^2\delta, & a_5 = a_{t\varkappa} \sin^2\delta, & a_6 = a_{t\varkappa} \sin\delta, \\ a_7 = -a_{t\varkappa} \sin\delta \cos\delta, & & a_8 = a_{s\varkappa} \sin\delta, \end{cases}$$

$$(20)\quad a_{s\varkappa}^2 = \sin\varepsilon \cos\varepsilon \cdot \left|\frac{\eta}{r}\right| \cdot \left|\frac{1}{r}\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right| \cdot \alpha_s^{\varkappa} (1-\alpha_s)^2,$$

$$(21)\quad a_{t\varkappa}^2 = \sin\varepsilon \cos\varepsilon \cdot \left|\frac{\eta}{r}\right| \cdot \left|\frac{1}{r}\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right| \cdot \alpha_t^{\varkappa} (1-\alpha_t)^2,$$

$$(22)\quad \alpha_s = \sin^2(\varepsilon - \beta) : \sin^2(\varepsilon + \beta),$$

$$(23)\quad \alpha_t = \operatorname{tg}^2(\varepsilon - \beta) : \operatorname{tg}^2(\varepsilon + \beta).$$

Für das außen reflektierte Licht, bei dem die Brechungen wegfallen, wird

$$(20a)\quad a_s^2 = \sin\varepsilon \cos\varepsilon \cdot \left|\frac{\eta}{r}\right| \cdot \left|\frac{1}{r}\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right| \cdot \alpha_s,$$

$$(21a)\quad a_t^2 = \sin\varepsilon \cos\varepsilon \cdot \left|\frac{\eta}{r}\right| \cdot \left|\frac{1}{r}\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right| \cdot \alpha_t.$$

Die Argumente u und v der vorkommenden trigonometrischen und Zylinderfunktionen sind durch Zerlegung der Phasendifferenz $2\pi d : \lambda$ nach

$$(24)\quad 2\pi d : \lambda = u + v \cos\omega$$

entstanden. d ist die Wegedifferenz jedes austretenden Strahles gegenüber einem solchen, der von einem ausgewählten Punkte der Wellenfläche (Koordinaten ξ_0, η_0) kommt. So wird

$$u = \frac{2\pi r}{\lambda}\left[\left(\frac{\xi}{r} - \frac{\xi_0}{r}\right)\cos N - \frac{\eta_0}{r}\sin N\right], \tag{25}$$

$$v = \frac{2\pi r}{\lambda}\,\frac{\eta}{r}\sin N. \tag{26}$$

Sämtliche Gleichungen sind hier in der Form aufgestellt, die auf Grund von umständlichen Untersuchungen bei den numerischen Rechnungen bisher als vorteilhafteste befunden worden ist. Sie werden für die besonderen Richtungen $N = 0$, $\pi : 2$ und π wesentlich einfacher.

Wenn man natürliches Licht einfallen läßt, erhält man aus

$$J_x' = J_x p^2 : \cos^2\varphi \quad \text{und} \quad J_y' = J_y p^2 : \sin^2\varphi \tag{27}$$

durch Integration nach φ von 0 bis 2π in P die Lichtstärke

$$J_n = \tfrac{1}{2}(J_x' + J_y'). \tag{28}$$

2. Über die Auswertung der Integrale.

Reihenentwicklungen zur Ausführung der Integration zu benutzen, ist nur bei sehr kleinen Durchmessern praktisch möglich. Möbius hat für das Büschel erster Ordnung[1]) $\sin u$, $\cos u$ und die Zylinderfunktionen in Potenzreihen entwickelt, die er bei der dritten Potenz abbricht. Um den dadurch entstandenen Fehler auf höchstens 1 Proz. herabzudrücken, dürfen bei den dortigen Parametern die Kugeldurchmesser den Wert $\lambda : 3$ nicht übersteigen. Dieses Verfahren, auf eine beliebige Ordnung $\varkappa$ angewendet, liefert genau dieselben Formeln, deshalb sollen sie hier nicht noch einmal aufgeführt werden.[2]) Man erhält dabei die Teilamplituden (vgl. die praktische Durchführung im folgenden II. Teile, S. 432) als Aggregate aus Gliedern, deren Faktoren die hauptsächlichsten Parameter r und N nur in Form sehr einfacher Funktionen enthalten. So hat man den großen Vorteil, innerhalb der gewählten Genauigkeitsgrenze jeden beliebigen Wert dieser beiden Parameter einsetzen zu können, ohne stets wieder integrieren zu müssen. Die Fehler solcher angenäherten Berechnungen sind um so geringer, je

1) W. Möbius, Preisschriften usw. S. 12 1912.

2) W. Möbius, Preisschriften usw. S. 12. 1912. Gleichungen (57) bis (74), dazu die Ausdrücke für X_1, X_2, Y_1, Y_2 auf S. 13 und 14. Bei Y_1 ist dort jedoch ein (für die spätere Zahlenrechnung unwesentliches) Versehen untergelaufen; es muß im letzten angeführten Glied heißen $r^3 c s^3$ usw.

kleiner r, $\sin N$, $\cos N$ und die Koordinaten der Wellenfläche (ξ und η) sind. Beim Überschreiten der oberen Grenze, die den Kugeldurchmessern durch eine gegebene Genauigkeit gezogen ist, nehmen die Fehler der Intensitäten schnell zu, die der Teilamplituden lassen keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen. Empirische Korrektionsgrößen haben sich daher für solche Näherungsformeln nicht aufstellen lassen, ihrer allgemeinen Anwendung stände auch die Abhängigkeit von der großen Zahl der Parameter im Wege. Der einzige Anhalt, der für eine Genauigkeit von 1 bis 3 Proz. gegeben werden kann, ist der, daß die Größen

$$\frac{2\pi r}{\lambda}\frac{\eta}{r}\sin N \quad \text{und} \quad \frac{2\pi r}{\lambda}\left(\frac{\xi}{r}-\frac{\xi_0}{r}\right)\cdot\cos N$$

die Werte 0,5 bzw. 0,4 nicht übersteigen dürfen.

Man könnte nun versucht sein, den Anwendungsbereich dieses Verfahrens zu erweitern, indem man in den Reihenentwicklungen, statt alle Glieder von der dritten Potenz nur die von der vierten an unterdrückt. Die nach ungeraden Potenzen der Argumente fortschreitenden Entwicklungen weisen nämlich die größten Fehler auf. Nun haben aber bisher schon die Teilamplituden im ganzen 52 Glieder zur Berechnung nötig, obwohl die abgebrochenen Reihen nur höchstens zwei-, meist eingliedrig sind oder verschwinden. Die Hinzunahme einer weiteren Potenz würde daher die Formeln viel zu umfangreich gestalten. Eher kann das umgekehrte Verfahren praktische Bedeutung gewinnen, nämlich bei Durchmessern, die wesentlich kleiner sind als die obere Grenze der bisher angenommenen, in den Reihenentwicklungen auch die Glieder mit der zweiten Potenz wegzulassen. Einige der Funktionen verschwinden dabei, andere nehmen den Wert 1 an. Wirklich einfache Formeln erzielt man jedoch erst durch Vernachlässigung auch der ersten Potenzen. Dann bleibt unter den Integralen bei den Teilamplituden C_x und S_x nur die Größe g_1 aus (17) und bei C_y und S_y nur g_5 übrig. Bei Forderung einer Genauigkeit von 1 Proz. und den im zweiten Teil dieser Abhandlung angenommenen Parametern dürften dann die Kugeldurchmesser die Größe von $^1/_{150}\,\lambda$ nicht übersteigen. Damit wäre man freilich in dem Gebiet angelangt, wo der Störungskörper klein ist

gegen die Wellenlänge und wo die Gültigkeit des Huygens-Fresnelschen Prinzips erst nachgewiesen werden muß.

Wenn die Reihenentwicklungen praktisch versagen, hat bisher nur die Anwendung mechanischer Quadratur zum Ziele geführt. Das wird im allgemeinen der Fall sein, wenn die Kugeldurchmesser größer als die Wellenlänge werden. Man hat dann also für jeden Beobachtungswinkel N und jede Ordnung $\varkappa$ die Gleichungen (1) bis (8), (10) bis (23) und (25) und (26) mit einer genügenden Anzahl ausgewählter ε innerhalb der Grenzen 0 und $\pi/2$ zu berechnen. Die Abstände der ε-Werte voneinander haben sich nach der Zahl der Maxima und Minima der Integranden zu richten, für diese wiederum ist der Verlauf der Phasendifferenz $2\pi d : \lambda$ maßgebend. Es hat sich gezeigt, daß es noch beim Auftreten von 8 Maximis und Minimis genügt, Intervalle von 4^0 zu wählen. Die Erwartung, dabei an dem sehr umfangreichen Ziffernmaterial dadurch sparen zu können, daß man die Zahlenwerte jeder Größe aus denen einer anderen Ordnung ableitet, wird, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht erfüllt. Die schließlich sich ergebenden beiden Komponenten jedes Büschels können in ihrer Größe wesentlich verschieden sein. Aus (22) und (23) folgt nämlich

$$\alpha_i = \alpha_s \cdot \left[\frac{\cos(\varepsilon + \beta)}{\cos(\varepsilon - \beta)}\right]^2,$$

und weil der Wert des Quadrates außer für $\varepsilon = 0$ und $\varepsilon = 90^0$ stets kleiner als 1 wird, ist im allgemeinen $\alpha_i < \alpha_s$. Die senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Strahlen werden also stärker zurückgeworfen als die in ihr schwingenden und müssen ihnen gegenüber bei den Innenreflexionen verhältnismäßig an Intensität zunehmen. Die in bezug auf den Punkt P wirksamsten dieser Strahlen verlaufen nun in Einfallsebenen, die in unmittelbarer Nähe der Beobachtungsebene liegen, und ihre Schwingungsrichtungen stimmen nahezu mit denjenigen der durch den Index y gekennzeichneten Komponenten überein. Diese werden daher bei $\varkappa \geqslant 1$ immer stärker sein als die x-Komponenten. Die Berechnungen und Kurven Wieners[1]) und

1) Chr. Wiener, Die Helligkeit des klaren Himmels und die Beleuchtung durch Sonne, Himmel und Rückstrahlung. Abh. d. Kais. Leop.-Carol. deutsch. Akad. d. Naturforscher LXXIII. S. 28/29 ff. u. 106 ff. 1900.

Möbius[1]) zeigen diesen Unterschied deutlich, noch besser tritt er im zweiten Teil dieser Abhandlung (vgl. Tab. 2 und Fig. 3) hervor. Es wäre zu erwägen, ob nicht in extremen Fällen die x-Komponente unberücksichtigt bleiben könnte.

3. Über die Verteilung der einzelnen Lichtbüschel im Beobachtungsgebiet. Gegenüberstellung von Berechnungen Wieners und Rayleighs.

Zur Beurteilung, welche Ordnungen in jeder Richtung N zu berücksichtigen, bzw. welche Winkel N bei jeder einzelnen Ordnung auszuwählen sind, kann bei Kugeldurchmessern von wenigstens einigen Wellenlängen die geometrische Darstellung des Strahlenverlaufs und der Wellenlinien sowie für $\varkappa \geqslant 1$ die Mascartsche Methode[2]) oft schon genügenden Anhalt bieten. Die letztere ist bei $\varkappa = 1$ noch bis zu $2r = 4\lambda$[3]) herab als brauchbar befunden worden, doch das Büschel zweiter Ordnung gestattet ihre Anwendung erst bei etwas größeren Kugeln; $2r = 8\lambda$, der größte Durchmesser im zweiten Teil dieser Abhandlung, ist z. B. noch zu klein. Dieselbe Methode kann in manchen Fällen auch die Gesamtzahl der zu erwartenden Maxima und Minima angeben, im folgenden immer kurz als „Streifen" bezeichnet.[4]) Das Stärkeverhältnis der Lichtbüschel zueinander kann mit Hilfe der α aus (22) und (23) wenigstens der Größenordnung nach berechnet werden. Wenn nämlich $L_\varkappa$ die Lichtstärke in $df_\varkappa$, L', die in df' ist, wo df' das von denselben Strahlen wie df begrenzte einfallende Wellenflächenelement bedeutet, so ist, abgesehen von dem Falle $\varkappa + 1 = 0$, stets

$$L_\varkappa = L' \frac{df'}{df_\varkappa} \cdot \alpha^\varkappa (1 - \alpha)^2 \tag{29}$$

und

$$L_{\varkappa+1} : L_\varkappa = \alpha \cdot df_\varkappa : df_{\varkappa+1}. \tag{30}$$

Voraussetzung ist dabei also, daß $df_\varkappa$ und $df_{\varkappa+1}$ von df' nahezu gleich weit entfernt sind. Da die Größen $a_{s\varkappa}$ und

1) W. Möbius, Abhandl. usw. S. 195. 1907 und Preisschr. usw. S. 22 ff. 1912.

2) E. Mascart, Traité d'Optique I. S. 398. 1889 u. 3. S. 434. 1893.

3) W. Möbius, Preisschr. usw. S. 30. 1912.

4) W. Möbius, Abhandl. usw. S. 248. 1907.

a_{tx} aus (20) und (21) L_x proportional sind, kann auch der Flächeninhalt ihrer Kurven zu dem obigen Zwecke Verwendung finden. Zuverlässigere Resultate muß die Summierung der Produkte $L_x \cdot df_x$ liefern; denn diese Werte sind von der Wellenfläche unabhängig. Ungenau bleiben derartige Abschätzungen jedoch deswegen immer, weil auf den Kugelradius keine Rücksicht genommen wird. Tabelle 4 (S. 439) bringt diese Abhängigkeit deutlich zum Ausdruck. Wenn der besondere Brechungsexponent $n = \frac{4}{3}$ vorliegt, benutzt man am einfachsten und besten die von Wiener[1]) berechneten Helligkeiten. Alle solche Untersuchungen lehren folgendes: Von der Richtung nach der Lichtquelle zu, wo $N = 0$ ist, bis zum hellsten Beugungsstreifen des Büschels erster Ordnung herrscht dieses vor. Sein geometrischer Strahlenbereich ist kleiner als der aller anderen Ordnungen. Darüber hinaus nimmt dies Büschel rasch ab, und das der zweimaligen Innenreflexion, das sich fast über den ganzen Raum um die Kugel erstreckt, erreicht in seinem ersten hellen Streifen die größte, aber verhältnismäßig geringe Lichtstärke. Von der Richtung $N = 90^0$ an steigt sowohl das außen zurückgeworfene Licht, das sich ebenfalls um die ganze Kugel ausbreitet und bis dahin nur schwach ist, als auch das unreflektiert durch die Kugel wie durch eine Linse gehende Licht rasch an, und beide erreichen für $N = 180^0$ Maxima, die diese Stelle zur hellsten des ganzen Raumes machen. Licht von der Ordnung $x = 3$ bleibt im Vergleich zu dem der vorher genannten Ordnungen überall sehr schwach, die übrigen Büschel werden meist zu vernachlässigen sein. Die Schwächungskoeffizienten α erreichen nämlich für die bei den Innenreflexionen hauptsächlich in Betracht kommenden Winkel nur kleine Werte, bei $n = \frac{4}{3}$ nur etwa 0,4, so daß die Intensität mit fortschreitendem x schnell abnimmt.

Ein Lichtbüschel für sich allein zu nehmen, hat nur Zweck, wenn Beobachtungsrichtungen existieren, in denen dieses Büschel so stark ist, daß alle anderen vernachlässigt werden können, wie es bei $x = 0$ und $x = 1$ denkbar wäre, oder wenn es bloß auf die Lage der Streifen ankommt und diese durch Überlagerungen nicht merklich geändert wird. Die Berechnungen

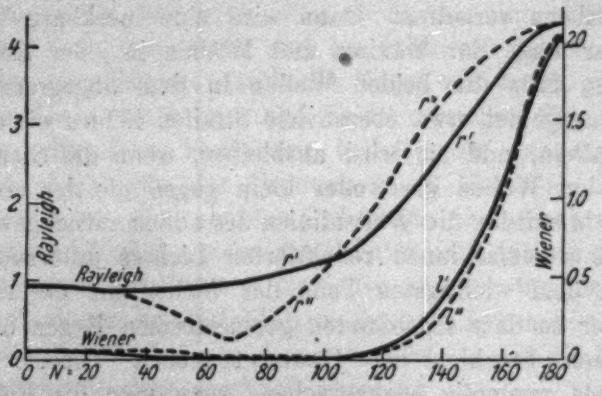
1) Chr. Wiener, Die Helligkeit usw. S. 106.

der Streifenlagen der ersten Ordnung haben für Kugeldurchmesser zwischen 0,5 und 6 mm und für Brechungsexponenten zwischen 1,33 und 1,51 mit den experimentellen Untersuchungen befriedigend übereingestimmt. Der Einfluß der anderen Ordnungen, insbesondere auch des außen reflektierten Lichtes, ist also verschwindend. Messungen am zweimal innen zurückgeworfenen Licht sind seltener angestellt worden und weichen oft stark von den Rechnungsergebnissen ab. Wenn solche Differenzen nicht durch die Versuchsanordnung, vor allem etwa durch Elliptizität der Querschnitte des Störungskörpers oder eine dreipolige Wellenfläche verursacht sind, müssen sie Überlagerungen zugeschrieben werden, oder es ist beides der Fall. Merklich stören könnten aller Wahrscheinlichkeit nach nur die Ordnungen $\varkappa = -1$ und $\varkappa = 1$, die letztere aber nur bei sehr kleinen Kugeln. Betreffs der Außenreflexion schafft folgende Überlegung Klarheit über die Frage. Zu einer eine bestimmte Intensitätskurve liefernden Wellenlinie möge eine zweite, ihrer Form nach ähnliche Wellenlinie hinzukommen, die in derselben Ebene liegt und deren Normalen in demselben Winkelbereich dieser Ebene verlaufen. Dann wird eine merkbare Veränderung der Lage der Maxima und Minima in jener Kurve nur eintreten, falls die beiden Wellen in dem abgegrenzten Beobachtungsgebiet etwa ebensoviele Streifen liefern wie die erste Welle allein, und sie wird ausbleiben, wenn die Streifenzahl der beiden Wellen groß oder klein gegen die der ersten ist. Daraufhin wurden die Wellenlinien des außen zurückgeworfenen und des zweimal innen reflektierten Lichtes untersucht, und zwar in dem wichtigsten Teile der Wellenlinie des letzteren, dem, der zu dem sogenannten geometrischen Bogen oder den wirksamen Strahlen der Descartesschen Theorie gehört; er ist als zweipolig anzusprechen, wenn man die Fußpunkte der von P auf die Wellenlinie gefällten Lote als Pole bezeichnet. Zugrunde gelegt wurden Daten von Millers Messungen[1]), und zwar ein Wasserstrahldurchmesser von 0,534 mm und Licht von 0,000 552 mm Wellenlänge. Eine in großem Maßstabe angefertigte Zeichnung ergab für Überlagerung der beiden

1) W. H. Miller, Von den überzähligen Regenbogen. Pogg. Ann. 56. S. 563. 1842.

Wellen 68 Streifen auf 20 Streifen des Büchels zweiter Ordnung. Demnach ist eine Störung der Streifenlagen des letzteren durch die Außenreflexion möglich und zur Erklärung der Unterschiede zwischen Messung und Rechnung mit in Betracht zu ziehen.

Eine auf der mechanischen Lichttheorie und auf Integrationen beruhende Berechnung aller ihrer Stärke nach in Betracht kommenden Büschel und damit der ganzen Lichtzerstreuung einer Kugel gibt es bisher noch nicht. Wieners mehrfach erwähnte Arbeit ermittelt zwar die Helligkeiten sämtlicher notwendigen Ordnungen, aber nur eine Ordnung durch Integration. Der Verfasser kam nun auf den Gedanken, Wieners Kurven der Lichtverteilung mit solchen zu vergleichen, die Lord Rayleigh nach seiner ganz anders gearteten Theorie der Beugung des Lichtes an sehr kleinen Teilchen erhalten hat. Nach Berücksichtigung der Besonderheiten der graphischen Darstellung ergab sich eine unerwartet gute Übereinstimmung. In Fig. 2 sind aus Wieners Tab. 25[1]) als



Die Intensitäten des gesamten zerstreuten Lichtes. r' und r'' ihre Komponenten nach Rayleigh, i' und i'' nach Wiener. N der Beobachtungswinkel.

Fig. 2.

Funktionen von N die Größen l' und l'' eingetragen. Es sind die Summen der verhältnismäßigen Helligkeiten bis zur dritten

1) Vgl. S. 424, Anm.

Ordnung, d. h. die Lichtmengen, „welche von einem Wassertropfen auf die Flächeneinheit (1 qm) einer Kugel vom Halbmesser Eins (1 m), deren Mittelpunkt im Tropfen liegt, gestreut werden“ (ebenda S. 110), und zwar für das in der Einfallsebene (l') bzw. senkrecht zu ihr polarisierte Licht (l''). Lord Rayleighs[1]) Kurven, als Funktionen von cos N vorliegend, haben hier ebenfalls die Winkel N als Abszissen erhalten. r' und r'' entsprechen l' und l'' und den in dieser Abhandlung durch die Indizes y und x bezeichneten Komponenten. Bei der Vergleichung der beiden Systeme ist folgendes zu beachten. Wieners Lichtmengen gelten für $n = \frac{4}{3}$, und ihre Herleitung berücksichtigt Durchmesser von 8—1 λ. Lord Rayleighs amplitudische Größen gelten für $n = \frac{3}{2}$ und einen Durchmesser von etwa $\frac{3}{4}\lambda$. In beiden Systemen zeigt jede Komponente für $N = 180^0$ ein sehr großes und für $N = 0^0$ ein kleines Maximum, sonst keine Schwankungen. Die Verhältnisse der beiden Maxima sind als nahezu übereinstimmend anzusprechen. Die Minima liegen fast an derselben Stelle. Nur in der Polarisation zeigt sich ein Unterschied. Wenn man jedoch sämtliche in Lord Rayleighs Abhandlung vorkommende Kurven nebeneinander betrachtet, so gewinnt es den Anschein, als ob der mittlere Schnittpunkt von r' und r'' sich mit wachsendem Kugelradius nach der hellsten Stelle zu verschiebt.

II. Teil: Berechnungen für das Büschel zweiter Ordnung an Wassertropfen von $\frac{1}{4}$ bis 8 Wellenlängen Durchmesser.

1. Die Grundlagen der Rechnung.

Bei den Büscheln zweiter und dritter Ordnung ist für die zu benutzenden Parameter die umständliche Integrationsmethode um so weniger zu umgehen, als die Mascartsche Methode, die ihrem Wesen nach nur bei kleinen Abständen der Streifen vom geometrischen Bogen brauchbar ist, hier günstigstenfalls einen Abstand des ersten hellen Streifens von 23°, des ersten dunklen von 48° und des zweiten hellen von 64° liefert. Über die Gesamtzahl der entstehenden Streifen vermag sie überhaupt nichts mehr anzugeben; sie kann daher auch nichts darüber aussagen, ob bei bestimmter Kleinheit der Kugeln

1) Vgl. S. 415, Anm.

überhaupt noch „Streifen" entstehen. Die Gleichungen der zweimaligen Innenreflexion ergeben sich zwar ohne weiteres aus (1) bis (28) durch Einsetzen von $\varkappa = 2$, es sind jedoch einige nicht näher zu bestimmende Vorzeichenänderungen vorgenommen worden. Läßt man nämlich wie üblich das in der Richtung der $+\xi$-Achse ankommende Licht in der Kugelhälfte der positiven η eintreten, so tritt das Büschel erster Ordnung in der anderen Kugelhälfte aus, in die man deshalb stets auch die Beobachtungspunkte verlegt hat. Nach abermaliger Innenreflexion wird jedoch der Raum der positiven η von den austretenden Strahlen erfüllt. Außerdem behalten zwar die y-Komponenten der Lichtvektoren (vgl. S. 418) für beide Ordnungen die gleiche Lage, die x-Komponenten aber bekommen einander entgegengesetzte Richtungen, wie man durch Verfolgung des Verlaufes eines Strahles in Fig. 1 leicht feststellen kann. Die Interferenz der beiden Büschel muß sich daher einfacher gestalten, wenn man für das Folgende das Licht im Bereich der negativen η eintreten läßt.

Von den einzusetzenden Parametern hat $\varkappa$ den Wert 2, der Winkel φ braucht, wie die Formeln unter (11) zeigen, erst nach der Integration ausgewählt zu werden, bzw. kann er durch Annahme von einfallendem natürlichen Licht eliminiert werden, für λ ist der Wert 0,0005893, für n 1,33352 gegeben.[1]) Der letztere Wert schien zunächst insofern nachteilig zu sein, als es dafür keine Wellenlinie ohne Spitze gibt. Bei dem allerdings fernerliegenden Brechungsindex $n = 1{,}5$, den Lord Rayleigh in seiner zur Vergleichung heranzuziehenden Rechnung benutzt, kann es spitzenlose Kurven geben, auch wäre dann diese Vergleichung genauer. Das Vorhandensein der Spitze hat jedoch infolge der exakten Darstellung jeder Formelgröße keine solchen Schwierigkeiten gezeitigt, wie sie die frühere Regenbogentheorie, z. B. bei Wiener, haben mußte. So konnte es bei der Wahl der Wellenlinie nur noch darauf ankommen, weitere Spitzen und Doppelpunkte zu vermeiden und eine möglichst kurze Kurve zu finden (vgl. S. 417). Diesen Bedingungen genügt die Kurve, deren Wendetangente durch M geht. Solche Wellenlinien haben bei allen Ordnungen, wie sich durch Be-

1) W. Möbius, Preisschr. usw. S. 14. 1912.

rechnung von $\operatorname{cotg}\delta$ mit Hilfe von (4), (5) und (6) leicht ergibt, den Parameter

$$b = 2(x+1)n\cos\beta_0 - 2\cos\varepsilon_0,$$

wo β_0 und ε_0 die Werte der betreffenden Größen im Wendepunkte darstellen. So wird $b = 4{,}9904704$. Was die Auswahl der Kugeldurchmesser betrifft, so wurden für

$$q = \frac{2\pi r}{3\lambda}$$

die Werte 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, $\frac{1}{3}$ gewählt. Die obere Grenze ist dadurch begründet, daß Möbius' Rechnung bei $q = 9$ zwei deutlich umrissene helle Streifen ergeben hat, deren Lage gut mit der nach der Mascartschen Methode ermittelten übereinstimmt, während die Intensitätskurven der kleineren Kugeln über Zahl und Lage der Maxima noch Zweifel zulassen. Ferner wurde $q = \frac{2}{3}$ weggelassen, weil diese Kugelgröße beim Büschel erster Ordnung die gleiche Kurvenform geliefert hatte wie $q = \frac{1}{3}$. Die Ergänzung für so kleine, hier nicht berücksichtigte Durchmesser ist übrigens mit Hilfe der noch zu erläuternden Ausdrücke des 3. Abschnitts, die auf Reihenentwicklungen beruhen, leicht zu bewerkstelligen. Wassertröpfchen von etwa 8 bis $\frac{1}{3}\lambda$, also 0,0045 bis 0,0002 mm Größe kommen in klarer Luft bzw. in künstlichem Nebel vor. Die Auswahl der Werte des letzten Parameters, N, wird, sobald $x > 1$ ist, dadurch erschwert, daß die austretenden Strahlen fast den ganzen Raum um die Kugel erfüllen. Ihr Bereich ist beim Büschel zweiter Ordnung mehr als dreimal so groß wie bei dem erster Ordnung. Um daher im Hinblick auf den großen Umfang der Rechenarbeit zur kleinsten notwendigen und hinreichenden Anzahl der N zu kommen, wurde nach S. 423 eine Abschätzung der Lichtverteilung in jedem Büschel bis zu dem der dritten Ordnung vorgenommen. Die Gesamtintensitäten wurden erstens mit Hilfe der Produkte aus df und der darauf befindlichen Lichtstärke berechnet. Es ergab sich für

$x = -1$,	$= 0$,	$= 1$,	$= 2$,	$= 3$
9038	120882	5646	863	226.

Der Maßstab ist nach einem bestimmten Gesichtspunkt willkürlich gewählt. Dasselbe mit Wieners Helligkeiten l' und l'' (vgl. S. 426) durchgeführt, ergab

für	$\varkappa = -1$,	$= 0$,	$= 1$,	$= 2$,	$= 3$
	5347	93854	3704	226	76.

Die Übereinstimmung mit den obigen Zahlen ist nicht gut, allenfalls kann man von gleicher Größenordnung sprechen. Wieners Helligkeiten wurden insbesondere auch noch für die Konstruktion der Kurven der Außenreflexion und des unreflektiert hindurchgehenden Lichtes benutzt. Sämtliche Kurven wurden in ihren Größenverhältnissen bezogen auf die zeichnerische Darstellung des Büschels erster Ordnung, dessen Intensitäten Möbius' Arbeit entnommen wurden. So ergab sich ein angenähertes Bild der Intensitätsverhältnisse in den einzelnen Beobachtungsgebieten. Danach brauchte vom Büschel zweiter Ordnung zwischen $N = 0°$ und $50°$ wegen des Überwiegens der ersten Ordnung und zwischen $130°$ und $180°$ wegen der im Innern nicht reflektierten Büschel nichts berechnet zu werden. In den übrigbleibenden Bereich fällt der erste dunkle und teilweise der erste und zweite helle Streifen. Man kann daher, zumal das ganze Büschel schwach ist und für jede Richtung etwa 30000 Ziffern zu berechnen sind, mit wenigen Winkeln N auskommen. Für den Anfang und das Ende des fraglichen Gebietes wurden je zwei, für die Mitte, die Gegend des Minimums, ein Winkel festgesetzt. Dem passen sich die für die Rechnung sehr bequemen Werte

$$\sin N = 0{\cdot}8,\ 0{\cdot}9,\ 1,\ 0{\cdot}9,\ 0{\cdot}8$$

gut an, wo die letzten beiden stumpfen Winkeln angehören. Man könnte wegen der geringen Anzahl der Beobachtungsrichtungen Bedenken tragen, zumal auch beim Büschel erster Ordnung manche Kurve $J(N)$ mit einer größeren Zahl Winkelwerte sicherer zu zeichnen gewesen wäre. Bei Anlage des Tabellenwerkes wurde auch Rücksicht auf eine etwaige Erweiterung in dieser Hinsicht genommen; die Integrationsergebnisse machten sie jedoch entbehrlich. Ein weiterer Zweck der erwähnten Abschätzungen war gewesen, vorläufig festzustellen, ob noch Büschel höherer Ordnung als der zweiten berechnet werden müßten. Bei der drei- und mehrmaligen Innenreflexion handelt es sich danach jedoch um so geringe Lichtmengen, daß ihre Berücksichtigung nicht nötig erscheint.

2. Einiges über die Zahlenrechnung.

In den ersten Gleichungen, denen, die noch nicht die Parameter N und $2\pi r:\lambda$ enthalten, wurden alle Größen für 24 ε-Werte berechnet, Zwischenwerte wurden nur an einigen Stellen nach Bedarf eingefügt. Die Kurven der Teilamplituden waren damit sicher zu zeichnen, sie hatten nur wenige Schwankungen. Um möglichst große Genauigkeit zu erzielen, wurde mit siebenstelligen Logarithmen begonnen, von denen — es handelte sich um etwa 1300 Werte — mindestens fünf Stellen hingeschrieben wurden. Die vorliegenden Zahlenwerte des Büschels erster Ordnung[1]) konnten nur die Berechnung der Ablenkungswinkel, ihrer Differentialquotienten und der Größe A ein wenig erleichtern, andere einfache Beziehungen zwischen den entsprechenden Größen der beiden Büschel waren nicht zu finden. Da für die vielen, die Zahl 1400 übersteigenden trigonometrischen Funktionen von u Tafeln dezimaler Teilung benutzt wurden und diese sowohl wie die der Zylinderfunktionen nur vier Dezimalstellen abzulesen gestatteten, wurde mit dem Eintritt dieser Funktionen in die Rechnung für die noch notwendigen rund 19000 Multiplikationen und Divisionen ein großer, ebenfalls vier Stellen ergebender Rechenschieber verwendet. Die sämtlichen durch ihn ermittelten Größen waren jedoch fünfstellig hinzuschreiben, wobei die letzte Stelle um 2—3 Einheiten falsch sein konnte. Gleichzeitig mit der Verringerung der Stellenzahl wurde bei denjenigen Kugeln und den Winkeln N, wo besonders einfache Kurvenformen zu erwarten waren, ein ε-Wert um den anderen unausgerechnet gelassen. Dadurch haben für $q = 3$, 4 und 5 bei den spitzen Winkeln N und für $q = 1$ und 2 bei allen Winkeln, soweit nicht nach den angenäherten Formeln gerechnet wurde, die Kurvenpunkte Abstände von 8° erhalten. Eine spätere Ergänzung der Zwischenwerte hat sich nicht nötig gemacht. Ferner mußte zur gleichen Zeit eine umständliche Untersuchung darüber angestellt werden, welche der vielen Arten, die Integranden aus den trigonometrischen und den Zylinderfunktionen und ihren Faktoren g_1 bis g_8 numerisch zusammenzusetzen,

1) Herr Privatdozent Dr. Möbius stellte seine Tabellen freundlichst zur Verfügung.

die geringste Anzahl von Einzeloperationen erforderte. Der an und für sich schon sehr große Umfang der Rechenarbeit hätte sich sonst leicht um sechs- bis achttausend Einstellungen und Ablesungen am Rechenschieber und um 3200 Additionen vergrößern können. Es stellte sich heraus, daß dasjenige Verfahren am vorteilhaftesten war, das aus demselben Grunde schon bei der Berechnung des Büschels erster Ordnung benutzt worden war. Darauf ist auch die Formulierung der Gleichungen (12) bis (16) zurückzuführen.

Vom Anfang bis zum Ende der Rechnung ist jede Ziffer und jedes Vorzeichen mindestens einmal nachgeprüft worden. Immer ist die Stetigkeit, meist graphisch, untersucht worden. Willkürliche Korrekturen brauchten ihretwegen in keinem Falle, auch bei den Kurven der Integranden nicht, vorgenommen zu werden.

3. Die Integrationen.

Die gewählte Wellenlinie war der Anwendung der S. 420 erwähnten Reihenentwicklungen günstig, da die Größen

$$(\xi - \xi_0) : r \quad \text{und} \quad \eta : r,$$

denen die Argumente der trigonometrischen und der Zylinderfunktionen proportional sind, die Werte 0,27184 bzw. 0,64827 nicht übersteigen. So konnte das angenäherte Verfahren für $q = \frac{1}{3}$ ohne Bedenken durchgeführt werden, für $q = 1$ wurde es nur bei den spitzen Beobachtungswinkeln benutzt, um die Genauigkeit nicht zu sehr im Vergleich zu der der Hauptrechnung herabzusetzen. So ergab sich

$$C_x = \cos u_0 \int_0^{\pi/2} X_1 \, d\varepsilon - \sin u_0 \int_0^{\pi/2} X_2 \, d\varepsilon,$$

$$S_x = \sin u_0 \int_0^{\pi/2} X_1 \, d\varepsilon + \cos u_0 \int_0^{\pi/2} X_2 \, d\varepsilon,$$

$$C_y = \cos u_0 \int_0^{\pi/2} Y_1 \, d\varepsilon - \sin u_0 \int_0^{\pi/2} Y_2 \, d\varepsilon,$$

$$S_y = \sin u_0 \int_0^{\pi/2} Y_1 \, d\varepsilon + \cos u_0 \int_0^{\pi/2} Y_2 \, d\varepsilon,$$

wo

$$u_0 = \frac{\eta_0}{r}\,\frac{2\pi r}{\lambda}\cdot\sin N$$

und der Index 0 sich auf den Wendepunkt bezieht und wo

$$m\int X_1\,d\varepsilon = (-5490 + 18465c + 10070c^2) + \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2 \cdot (722s^2 - 23c^2 - 70c^3 - 492cs^2 - 852c^2s^2)\ldots,$$

$$m\int X_2\,d\varepsilon = \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)\cdot(-509c + 3949s^2 - 137c^3 + 568cs^2) + \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^3\cdot(28c^2s^2 + 8c^3s^2 + 11cs^2)\ldots,$$

$$m\int Y_1\,d\varepsilon = (18465 + 4370c) + \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2 \cdot (-2328s^2 - 70c^2 - 23c^3 - 1128cs^2)\ldots,$$

$$m\int Y_2\,d\varepsilon = \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)\cdot(-137c - 509c^2 - 6842s^2) + \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^3\cdot(28cs^2 + 19c^2s^2)\ldots$$

Der Faktor m wird S. 435 bestimmt, c und s sind Abkürzungen für $\cos N$ und $\sin N$. Während bei großen Durchmessern für jeden Wert derselben von neuem umständliche Integrationen ausgeführt werden müssen, gestattet das obige Formelsystem mit seiner Zusammenfassung der Glieder nach Potenzen von $\frac{2\pi r}{\lambda}$, bei kleinen Kugeln die Lichtzerstreuung innerhalb der bestimmten Genauigkeitsgrenze für jeden neuen Durchmesser in der denkbar einfachsten Weise zu ermitteln.

Sämtliche Integrationen sind mit einem Planimeter ausgeführt worden. Wegen der großen Zahl der Kurvenpunkte mußte statt weißen Zeichenpapieres Millimeterpapier verwendet werden, obwohl die Prüfungen desselben und die dabei gesammelten Erfahrungen davon abrieten. Selbst das als bestes bekannte Papier zeigte, mit genauem Maßstab bei entsprechender Zimmertemperatur gemessen, einen Eingang oder Ausgang von mehreren Zehntelmillimetern, der von der Luftfeuchtigkeit und scheinbar auch von der Richtung, in der das Papier bei der Herstellung durch die Walze gezogen worden war, stark abhängig war. Das verwendete Planimeter ist eine sehr bequem zu handhabende und sehr zuverlässige, aber wohl wegen ihrer großen Dimensionen angeblich nur in zwei Exemplaren

ausgeführte Konstruktion[1]), die in der Literatur nirgends erwähnt gefunden wurde, deren Beschreibung aber auch hier zu

Tabelle 1.

Aus (12) bis (15) ermittelte Werte der Teilamplituden C_x, S_x, C_y, S_y in den Beobachtungsrichtungen N, multipliziert mit $m = 2\,250\,000 : n$.

sin N =		0,8	0,9	1	0,9 ($N > 90°$)	0,8 ($N > 90°$)
$q = \frac{1}{2}$	$m\,C_x$	+ 7 225	+ 2 454	− 6 163	−11 080	−12 264
	$m\,S_x$	+ 6 396	+ 5 143	+ 583	− 2 888	− 3 461
	$m\,C_y$	+19 120	+18 432	+17 191	+15 797	+15 174
	$m\,S_y$	+ 4 689	+ 4 371	+ 3 420	+ 2 915	+ 2 806
1	$m\,C_x$	− 6 097	− 9 974	− 8 306	− 6 996	− 7 558
	$m\,S_x$	+10 628	+ 6 485	− 2 246	− 7 142	− 8 450
	$m\,C_y$	+13 874	+16 749	+12 658	+11 826	+11 480
	$m\,S_y$	+ 1 629	+ 884	+ 4 060	+ 5 692	+ 5 760
2	$m\,C_x$	− 8 700	− 6 700	− 3 540	− 108	+ 26
	$m\,S_x$	− 208	− 2 326	− 3 686	− 5 436	− 6 960
	$m\,C_y$	+17 495	+17 785	+13 934	+10 150	+ 8 892
	$m\,S_y$	+ 895	+ 4 560	+ 7 762	+ 6 230	+ 5 514
3	$m\,C_x$	− 4 635	− 4 815	− 2 764	− 248	+ 834
	$m\,S_x$	− 1 245	− 1 645	− 2 301	− 2 208	− 2 539
	$m\,C_y$	+12 690	+ 8 515	+ 6 371	+ 5 582	+ 6 186
	$m\,S_y$	+10 955	+ 9 430	+ 7 825	+ 8 783	+ 8 875
4	$m\,C_x$	− 4 290	− 3 598	− 1 936	− 12	+ 426
	$m\,S_x$	− 1 705	− 2 124	− 1 533	− 1 691	− 1 896
	$m\,C_y$	+ 8 765	+10 185	+ 6 010	+ 2 983	+ 2 053
	$m\,S_y$	+ 3 690	+ 6 010	+ 7 661	+ 6 130	+ 6 466
5	$m\,C_x$	− 3 325	− 3 720	− 1 731	− 61	+ 751
	$m\,S_x$	− 1 675	− 1 772	− 1 416	− 680	− 984
	$m\,C_y$	+10 305	+ 5 896	+ 3 471	+ 1 823	+ 1 397
	$m\,S_y$	+ 8 075	+ 7 482	+ 5 683	+ 5 479	+ 5 169
6	$m\,C_x$	− 3 146	− 2 551	− 1 781	− 46	+ 429
	$m\,S_x$	− 1 933	− 1 682	− 710	− 418	− 486
	$m\,C_y$	+ 6 218	+ 7 563	+ 2 767	+ 307	− 450
	$m\,S_y$	+ 5 039	+ 5 684	+ 5 914	+ 3 426	+ 3 720
7	$m\,C_x$	− 2 635	− 2 859	− 1 368	− 178	+ 549
	$m\,S_x$	− 1 576	− 1 665	− 706	+ 183	− 189
	$m\,C_y$	+ 8 355	+ 4 689	+ 2 067	− 188	− 491
	$m\,S_y$	+ 5 878	+ 6 300	+ 4 035	+ 2 518	+ 1 998
8	$m\,C_x$	− 2 630	− 2 131	− 1 587	− 203	+ 330
	$m\,S_x$	− 1 811	− 1 314	− 400	+ 276	+ 257
	$m\,C_y$	+ 5 667	+ 5 854	+ 1 074	− 328	− 965
	$m\,S_y$	+ 5 233	+ 5 327	+ 3 928	+ 903	+ 1 044

1) Herr Landmesser Rößler in Zwickau stellte mir diesen Apparat, der in seinem Bureau in Gebrauch ist, dankenswerterweise zur Verfügung.

weit führen würde. Jede Messung wurde mindestens zweimal und auf verschiedenen Wegen ausgeführt, wobei sich nur Unterschiede von wenigen Quadratmillimetern herausstellten. Nach den wegen der verschiedenen Koordinatenmaßstäbe notwendigen Umrechnungen sind die Planimeterergebnisse in Tab. 1 in der Einheit 1 qmm eingetragen worden. Bei den wenigen Tabellenzahlen, die den tatsächlichen Flächeninhalt darstellen, wie er gemessen wurde, ist mit Fehlern von höchstens fünf Einheiten der letzten Stelle zu rechnen. Die Fehler der übrigen Zahlen sind wegen ihrer verschiedenen Entstehungsweise und der mannigfachen Umrechnungen allgemein nicht angebbar. Da bei den erstgenannten Zahlen die Grenzen der Integrationsveränderlichen ε einen Abstand von 225 mm hatten und dem Integranden 0,00002 eine Länge von 0,1 mm entsprach, muß man alle Tabellenwerte durch den Faktor

$$m = 2250000 : \pi$$

dividieren, um den wahren Wert der Teilamplituden zu erhalten. Die für $q = \frac{1}{2}$ und für die spitzen Winkel von $q = 1$ angegebenen Größen sind nach dem S. 432 geschilderten Verfahren berechnet worden.

4. Die Intensitäten in den verschiedenen Beobachtungsrichtungen.

Aus den Amplituden sind nach (27) die den Lichtstärkekomponenten J_x und J_y proportionalen Größen

$$\frac{10^9 p^3}{\cos^3 \varphi} J_x = J_x'' \quad \text{und} \quad \frac{10^9 p^3}{\sin^3 \varphi} J_y = J_y''$$

der Tab. 2 hervorgegangen. In ihren Zahlen ist die vorletzte Dezimalstelle sicher, die letzte kann um wenige Einheiten falsch sein. φ wird eliminiert, indem nach (28) aus J_x'' und J_y'' die Intensität J_n der Tab. 3 bei einfallendem natürlichen Licht berechnet wird.

Der wahre Wert des Verhältnisses zwischen der Intensität in einem Beobachtungspunkte und der des einfallenden Lichtes wird gefunden, indem man die Tabellenzahlen durch $10^9 p^3$ dividiert. Er ist in allen Fällen sehr klein, wie es die Abschätzungen auf S. 429 und die den Wellenflächenamplituden proportionalen Größen a_x und a_y, die stets kleiner als 0,04400 waren, bereits erwarten ließen.

Tabelle 2.

Werte der den Lichtstärkekomponenten in den Beobachtungsrichtungen N proportionalen Größen

$$J_x'' = J_x \frac{10^9 p^2}{\cos^2 \varphi} \quad \text{und} \quad J_y'' = J_y \frac{10^9 p^2}{\sin^2 \varphi}.$$

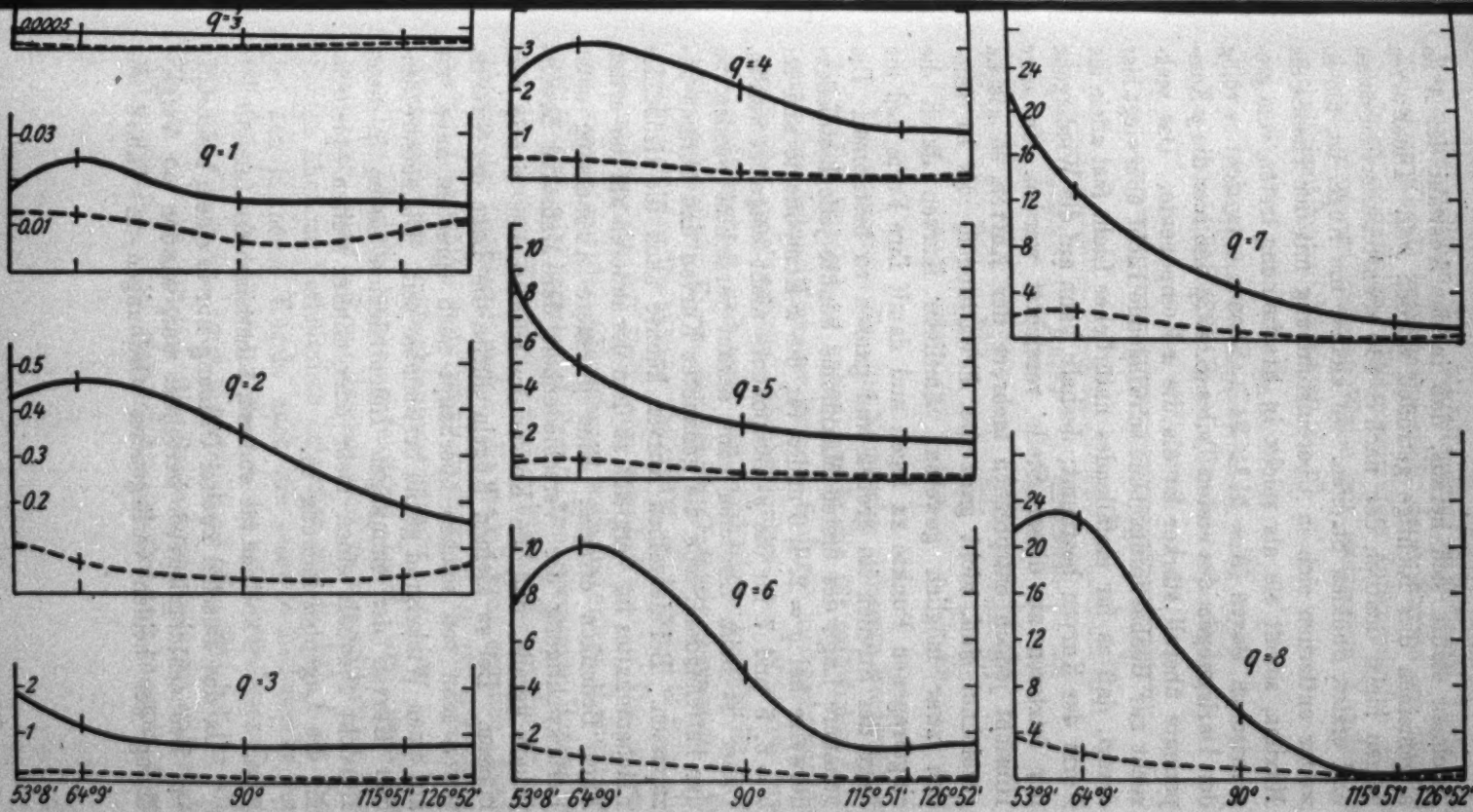
	sin N =	0,8	0,9	1	0,9 ($N > 90°$)	0,8 ($N > 90°$)
J_x''	$q = \frac{1}{2}$	0,0000983	0,0000348	0,0000411	0,0001405	0,0001741
	1	0,01303	0,01229	0,00642	0,00868	0,01116
	2	0,1051	0,0700	0,0364	0,0412	0,0671
	3	0,162	0,182	0,091	0,085	0,051
	4	0,474	0,388	0,136	0,063	0,084
	5	0,75	0,92	0,27	0,03	0,08
	6	1,54	1,05	0,41	0,02	0,05
	7	1,96	2,28	0,49	0,01	0,07
	8	3,63	2,23	0,95	0,04	0,06
J_y''	$q = \frac{1}{2}$	0,0004154	0,0003846	0,0003293	0,0002765	0,0002552
	1	0,01693	0,02437	0,01534	0,01495	0,01432
	2	0,4254	0,4659	0,3534	0,1970	0,1521
	3	1,978	1,185	0,716	0,762	0,762
	4	2,011	3,109	2,108	1,034	1,024
	5	9,31	4,93	2,41	1,72	1,56
	6	7,21	10,09	4,79	1,33	1,58
	7	21,80	12,84	4,28	1,33	0,88
	8	21,18	22,29	5,90	0,33	0,72

Tabelle 3.

Die Lichtstärke J_n in den Beobachtungspunkten, gemessen an der durch $10^9 p^2$ dividierten Lichtstärke des einfallenden natürlichen Lichtes.

sin N =	0,8	0,9	1	0,9 ($N > 90°$)	0,8 ($N > 90°$)
$q = \frac{1}{2}$	0,0002569	0,0002097	0,0001852	0,0002085	0,0002147
1	0,01498	0,01833	0,01088	0,01182	0,01274
2	0,2653	0,2680	0,1949	0,1191	0,1096
3	1,070	0,659	0,404	0,399	0,407
4	1,243	1,749	1,122	0,549	0,554
5	5,03	2,93	1,34	0,88	0,82
6	4,38	5,57	2,60	0,68	0,82
7	11,88	7,56	2,39	0,67	0,48
8	12,41	12,26	3,43	0,19	0,67

Die Komponenten J_x'' und J_y'' sind nach Tab. 2 in Fig. 3 als Funktionen von N aufgezeichnet. Da die Größenordnung der Zahlen bei den Komponenten jeder Kugel ferner auch besonders bei den verschiedenen Kugeln so ungleich ist, mußte mit dem Ordinatenmaßstab öfter gewechselt werden. Beim



Kurven: $J_s''(N)$ gestrichelt, $J_v''(N)$ ausgezogen, nach Tab. 2. Fig. 8.

Zeichnen stellte sich heraus, daß in der Auswahl der N im allgemeinen das Richtige getroffen worden war. Die Kurven zeigen meist deutlich den nach S. 430 erwarteten ersten hellen und ersten dunklen Streifen. Je kleiner die Kugel ist, um so weiter entfernen sich in Übereinstimmung mit der Theorie die Maxima, soweit sie als solche in Erscheinung treten, vom geometrischen Bogen ($N = 51°2'24''$). Ebenso entspricht es völlig den Darlegungen des ersten Teiles (S. 422), daß hier die y-Komponente überall stärker ist als die x-Komponente. Das senkrecht zur Beobachtungsebene schwingende Licht überwiegt hier derart, daß es für einfallendes natürliches Licht fast allein die Form der Kurven bestimmt; deshalb kann auf die Wiedergabe der letzteren an dieser Stelle verzichtet werden. In einer Hinsicht jedoch entsprechen mehrere der Kurven, so wie sie gezeichnet sind, nicht ganz den Erwartungen. Es ist nämlich zwar möglich gewesen, sämtliche Kurven durch die eingetragenen Punkte zu legen und damit ihre Form und die Lage der Streifen im großen und ganzen zu bestimmen. Die genauere Lage des ersten Maximums konnte jedoch auffallenderweise bei $q = 2$, 4, 6 und 8 für die x-Komponente und bei $q = 3$, 5 und 7 für die y-Komponente nicht festgelegt werden. Daher ist beim Zeichnen ganz darauf verzichtet worden, an der betreffenden Stelle die genannten Kurven den übrigen anzupassen. Bei denselben Kurven könnte auch die Größe des Flächeninhaltes im Vergleich zu dem der anderen auf den ersten Blick Bedenken erregen. Eine genauere Ausmessung unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Maßstäbe beweist jedoch gerade, daß die Kurven im wesentlichen richtig sein müssen. Bei so kleinen Kugeln dürfte die Lage der Streifen, soweit man von solchen überhaupt noch sprechen kann, nie auf einen Winkelgrad genau bestimmbar sein. Die entsprechenden Kurven der einmaligen Innenreflexion lassen in dieser Hinsicht ebenfalls einen mehr oder minder weiten Spielraum für die Lagenbestimmung zu.

5. Über die anderen Lichtbüschel.

Da das Büschel zweiter Ordnung nur in einem beschränkten Beobachtungsbereich berechnet war, wurden zur Vergleichung der beiden vorliegenden Ordnungen in Tab. 4 die

Maximalintensitäten bei einfallendem natürlichen Licht für diejenigen Kugeln zusammengestellt, deren Kurven sie deutlich abzulesen gestatteten. Die zweimalige Innenreflexion nimmt danach in unverkennbarer Weise mit steigendem Kugelradius verhältnismäßig an Stärke zu.

Tabelle 4.

Höchstwerte der Lichtstärken J_e unter $\varkappa_1$ für das Büschel erster und unter $\varkappa_2$ für das zweiter Ordnung. $\varkappa_2$ in % von $\varkappa_1$.

	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	%
$q = \frac{1}{2}$	0,0183	0,0002569	1,4
1	1,35	0,0183	1,4
2	18,10	0,27	1,5
4	88,0	1,77	2,1
6	205	5,57	2,8
8	337	12,9	3,8

Um wenigstens für eine Kugel eine sicherere Vergleichung der beiden Büschel zu haben, wurde die für natürliches Licht entworfene Intensitätskurve bei $q = 8$ durch hier nicht wiederzugebende umständliche Abschätzungen bei $N = 0°$ bzw. $N = 180°$ ergänzt und samt der zugehörigen auf gleiche Maßstäbe gebrachten Kurve der ersten Ordnung vermessen. Es ergab sich das Verhältnis 333:5506, d. h. bei $\varkappa = 2$ ist die Gesamtintensität 6,0 Proz. von der bei $\varkappa = 1$. Das stimmt gut überein mit der Abschätzung nach Wieners Helligkeiten auf S. 430, sie lieferte 6,1 Proz. Von geringerer Bedeutung ist die Übereinstimmung mit den Flächenbestimmungen der Kurven der Größen a_e und a_i, die etwa 7 Proz. ergaben. Diese geringe Lichtstärke rechtfertigt durchaus die S. 430 festgesetzte Abgrenzung des Beobachtungsgebietes.

Das dreimal innen reflektierte Licht wird noch viel schwächer, seine x-Komponenten ganz zu vernachlässigen sein. Sollten ähnliche Verhältnisse herrschen wie in Tab. 4, so wird bei den kleineren Kugeln auch die gesamte Lichtstärke verschwindend sein. Da sich außerdem der hellste Streifen zwischen $N = 138°$ und $N = 180°$ befindet, kann dies Büschel für alle Kugeln an allen Stellen des Beobachtungsgebietes unberücksichtigt bleiben. Die Büschel höherer Ordnung kommen über-

haupt nicht mehr in Betracht. Um so stärker ist das außen reflektierte und das unreflektiert hindurchgehende Licht. Die Gesamtintensität des ersteren kann man nach S. 429 etwa anderthalb, die des letzteren etwa dreiundzwanzig mal so groß wie die der ersten Ordnung annehmen. Man braucht sich auch nur die Zahlen in den Tabellen der Intensitäten und ihren kleinen Maßstab zu vergegenwärtigen, um zu erkennen, welch hoher Betrag noch an der Energie des einfallenden Lichtes fehlt.

6. Zusammenfassung.

Im ersten Teile ist im Anschluß an Möbius' Bearbeitungen der Regenbogentheorie ein Gleichungssystem für die Berechnung der Intensitäten sämtlicher Büschel, die bei der Zerstreuung parallelen monochromatischen Lichtes durch eine isotrope, nicht absorbierende Kugel infolge der Brechungen und Reflexionen entstehen, aufgestellt worden. Bei Kugeldurchmessern von der Größe eines Bruchteiles der Wellenlänge läßt sich für die Auswertung der komplizierten Integrale ein Annäherungsverfahren mittels Reihenentwicklungen ableiten, dessen Gleichungen um so einfacher werden, je kleiner die Kugeln sind.

Im zweiten Teile sind nach dieser Theorie Berechnungen des zweimal innen zurückgeworfenen Lichtes angestellt worden, und zwar für Wassertropfen von $\frac{1}{4}$ bis 8 Wellenlängen Durchmesser und für dieselben Parameter, für die das Büschel erster Ordnung von Möbius berechnet vorlag. Die Mascartsche Methode, die dort noch gute Ergebnisse gezeitigt hatte, versagte hier völlig. Von den beiden Lichtstärkekomponenten in den Beobachtungspunkten überwiegt die senkrecht zur Beobachtungsebene (vgl. S. 415) schwingende bedeutend die in ihr schwingende. Die Gesamtintensität ist für einfallendes natürliches Licht bei der größten Kugel etwa 6 Proz. von der des Büschels erster Ordnung. Licht mit drei und mehr Reflexionen im Innern ist verhältnismäßig so schwach, daß es vernachlässigt werden kann.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Wiener und Herrn Privatdozent Dr. Möbius für die zahlreichen wertvollen Anregungen und Ratschläge auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Durch ihre liebenswürdige Unterstützung ist manche Schwierigkeit behoben worden, die der Durchführung einer solchen Arbeit neben her Berufstätigkeit hier in Zwickau im Wege stand.

Leipzig, Physik. Inst. d. Univ., März 1922.

(Eingegangen 10. April 1922.)

3. *Die Elastizität einiger Metalle und Legierungen bis zu Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt naheliegen;*
B. Elastizitätsmodul;
von K. R. Koch und R. Dieterle.[1])

Einleitung.

Der erste Teil[2]) dieser Untersuchungen enthielt die Bestimmung des *Torsionsmoduls* einer Anzahl von Metallen und Legierungen bei höheren Temperaturen nach der Methode der Coulombschen langsamen Schwingungen. Als Versuchsmaterial waren Drähte von etwa 380 mm Länge und 1,5 mm Durchmesser verwendet worden. Bei der Bestimmung ihres Torsionsmoduls befanden sich die Drähte in einem geschlossenen Raum (Ofen), der auf 1 bis 2 mm Hg-Druck leergepumpt und, um Oxydationen bei der Erhitzung zu verhindern, möglichst frei von Sauerstoff gemacht war; die Erwärmung der Versuchsdrähte wurde durch einen die Drähte durchfließenden elektrischen Strom bewirkt; ihre Temperaturen wurden nach optischen und elektrischen Methoden gemessen. Die Torsionsschwingungen wurden elektromagnetisch erregt.

Schon damals wurden Untersuchungen, auch den *Dehnungsmodul* bei hohen Temperaturen zu bestimmen, begonnen. Aber die Kriegsereignisse, die hiermit zusammenhängenden Umständlichkeiten in der Materialbeschaffung und die überaus langsame Lieferung der Fabriken, die Überwindung außerordentlicher experimenteller Schwierigkeiten, der Mangel an Arbeitszeit durch die starke amtliche Beanspruchung wegen fehlender Hilfskräfte, die Erkrankung und zeitweise Arbeitsunfähigkeit des einen von uns verzögerten leider die Arbeit in bedauer-

1) Diese Untersuchung wurde im Physik. Institut der Techn. Hochschule Stuttgart mit Unterstützung des Fonds der Robert Bosch-Stiftung in den Jahren 1915—1920 (mit längeren Unterbrechungen) ausgeführt.

2) Vgl. Ann. d. Phys. 47. S. 197—226. 1915.

lichstem Maße. Der Eintritt des einen von uns in den Ruhestand, der wegen schwerer Erkrankung erfolgen mußte, sowie die Fortberufung des anderen (Dieterle) an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt verhinderten die Durchführung der Arbeit in dem ursprünglich vorgenommenen Umfange. Da jedoch die von uns als beste erkannte Methode vollkommen ausgearbeitet und an einer Anzahl von Stoffen der Elastizitätsmodul in seiner Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt wurde, so glaubten wir zur Veröffentlichung dieser langwierigen und umfangreichen Untersuchungen berechtigt und verpflichtet zu sein.

Wegen der großen Formänderungs- und Nachwirkungserscheinungen der Metalle bei höheren Temperaturen mußte von der Anwendung einer statischen Methode abgesehen werden, aus denselben Gründen schied die Methode der Längsschwingungen aus, dagegen lieferten die Querschwingungen bis zum Weichwerden des Stoffes brauchbare Ergebnisse, da es gelang, auch bei diesen Temperaturen noch eine solche Zahl von Schwingungen zu erhalten, daß die Schwingungszahl mit der nötigen Genauigkeit festgestellt werden konnte.

Aus theoretischen Gründen (Berechnung der anderen Elastizitätskoeffizienten) wäre es günstig gewesen, dasselbe Material in demselben Zustand und in derselben Form (als Draht) wie bei den Torsionsversuchen zu benutzen, in der Voraussetzung, daß bei derselben Vorbehandlung (Temperung) der elastische Zustand immer derselbe sein würde, daß also ein Draht von derselben Drahtrolle bei derselben Temperung immer dieselben elastischen Werte ergeben würde. Diese Voraussetzung bestätigte sich jedoch nicht, denn die Bestimmung der elastischen Koeffizienten bei steigenden und bei fallenden Temperaturen in mehrfacher Wiederholung ergab bei demselben Draht keineswegs genau übereinstimmende Werte bei der nämlichen Temperatur. So hatten wir also bei jedem neuen Drahtstück, ja bei dem nämlichen Draht, nach anderer thermischer Vorbehandlung eigentlich einen neuen Körper in bezug auf seine elastischen Eigenschaften vor uns. Nun zeigte sich im Verlauf der Versuche, daß die *Drähte* bei Querschwingungen überhaupt keine gut definierten Schwingungszahlen besitzen. Wir mußten daher zur Verwendung von

Streifen mit rechteckigem Querschnitt übergehen, diese führten in der Richtung ihrer Dicke, die nur ein Bruchteil der Breite betrug, sehr regelmäßige Schwingungen aus. Diese Streifen wurden durch Auswalzen des noch von den Torsionsmessungen vorhandenen Drahts hergestellt. Damit mußten wir leider die Möglichkeit aufgeben, die erhaltenen Dehnungs- und Torsionsmoduli zur Berechnung der Poissonschen und anderer Konstanten zu verwerten.

Zur Vermeidung von bleibenden Verbiegungen in erwärmtem Zustand durfte der Versuchskörper nur einseitig eingeklemmt werden. Seine Erwärmung konnte daher nicht, wie bei den Torsionsmessungen, durch einen ihn durchfließenden elektrischen Strom erfolgen. Die Heizung von außen geschah mittels eines, den Versuchsstreifen umgebenden zylindrischen Mantels von Wolframdrähten, die mit einem entsprechend starken Strom belastet wurden (das für diesen Zweck wesentlich vorteilhaftere Wolframrohr war damals leider noch nicht im Handel erhältlich). Die rasche Zerstäubung des Wolframs, wenn es in Luft erhitzt wird, machte es notwendig, bis zu den höchsten Temperaturen hinauf im Ofen ein Vakuum von mindestens 10^{-3} mm Hg-Druck zu erhalten. Zur Messung der Temperaturen wurden Thermoelemente benutzt, die in unmittelbarer Nähe des Versuchsstreifens angeordnet waren; sie durften ihn natürlich nicht berühren, damit seine Schwingungen ungestört verlaufen konnten.

Die größten Schwierigkeiten machte die Wahl und das Ausprobieren einer Vorrichtung zur Erzeugung der *Eigenschwingungen* des Versuchskörpers. Die beträchtliche Dämpfung der Schwingungen, die bei höheren Temperaturen infolge des Weichwerdens des Versuchskörpers zu erwarten war, schien uns anfänglich nur durch eine Resonanzmethode überwindlich zu sein, später ergab sich aber, daß auch da schon der *einfache Anstoß* genügte, um eine solche Zahl von Schwingungen zu erzeugen, daß sie photographisch aufgenommen einen zuverlässigen Wert der Schwingungszahl lieferten.

Zu diesem Zweck wurden die Streifenschwingungen gleichzeitig mit den Schwingungen einer Stimmgabel auf einer senkrecht zur Schwingungsrichtung vorübergezogenen lichtempfindlichen Platte photographiert. Diese Methode ist

in ihrer Herkunft und Anwendung ausführlich von einem von uns besprochen und bei jenen Versuchen mit gutem Erfolg benutzt worden.[1])

Versuchsanordnung und Vorversuche.

Die vorstehenden Überlegungen für die Ausführung der Versuche wurden in folgender Weise in Wirklichkeit umgesetzt.

I. Der Ofen.

Die Konstruktion des Ofens, in welchem die Versuche bei höheren Temperaturen angestellt werden sollten, war nach Festlegung der maßgebenden Gesichtspunkte Hrn. Dr. Hörig — damaligem Assistenten und wissenschaftlichem Hilfsarbeiter der Robert Bosch-Stiftung — übertragen worden, der Ofen wurde unter seiner Aufsicht in der Werkstatt des Instituts gebaut.[2]) Fig. 1 stellt einen Teil seiner Zeichnungen des Ofens dar. Schon vor der Fertigstellung des Ofens nahm Hr. Dr. Hörig eine Stellung in der Technik an, an seine Stelle trat Hr. Dr. Dieterle.

Der Mantel *M* (vgl. Fig. 1) des Ofens ist, der notwendigen Kühlung wegen[3]), doppelwandig und besteht aus zwei mit 7—8 mm Abstand ineinander gepaßten Zylindern von 1,5 bis 2 mm Wandstärke. Er hat einen 21,5 cm äußeren und 20 cm inneren Durchmesser und eine innere Höhe von 35,5 cm. Er mußte, da er luftleer gepumpt werden sollte, den bedeutenden äußeren Druck aushalten können und war daher aus *einem* Stück gedrückt. Der innere Zylinder ist innen vernickelt und zwecks guter Reflexion der Wärmestrahlen poliert. Der Boden hat in der Mitte eine Öffnung *O*[4]), an die ein Stutzen von 27 mm lichter Weite angelötet ist, der durch eine Bergkristallplatte geschlossen ist. Am oberen Ende des Mantels *M* ist ein breiter Ring angesetzt, auf dessen eben geschliffene obere

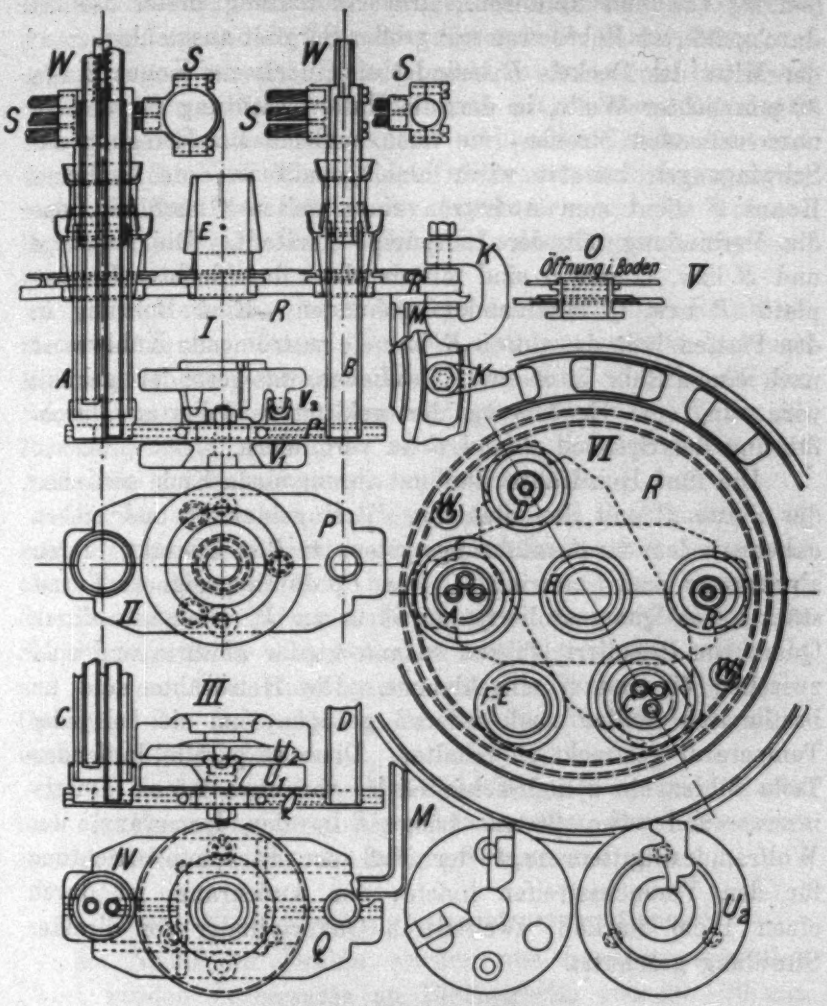
1) Vgl. C. Cranz und K. R. Koch, Vibrationen des Gewehrlaufs I. Abh. d. Akad. München II. Kl. XIX. Bd. III. Abt. S. 755 ff.

2) Wie bei den Versuchen über den Torsionsmodul, so wurde auch bei diesen die Apparatur in vorzüglicher Weise durch den Sammlungsverwalter Hrn. K. Klopfer des Physikalischen Instituts ausgeführt.

3) Eine solche Kühlung ist notwendig, da sonst eine Dichtung nicht möglich wäre.

4) Zur Durchsicht in vertikaler Richtung.

Fläche der ebenfalls eben geschliffene Rand des doppelwandigen Deckels *R* paßt. Diese eingefetteten und durch Klammern *K* aufeinander gepreßten Flächen geben einen luft-



Einzelne Teile des Ofens:

I. Der obere Teil im Querschnitt.
II. Die Verbindungsplatte *P* in der Aufsicht.
III. Der untere Teil im Querschnitt.
IV. Die Verbindungsplatte *Q* in der Aufsicht.
V. Die untere Öffnung *O* im Querschnitt.
VI. Der Deckel *R* in der Aufsicht.

Fig. 1.

dichten Abschluß des Ofens. Am Deckel R befinden sich außerdem noch Rohre A, B, C, D, die den bis Hunderte von Amperen betragenden Heizstrom (bei S) und das Kühlwasser (bei W) zu- und abführen. Die Abdichtung dieser isoliert durchgeführten Rohre war mit großer Sorgfalt ausgeführt. Auf der Mitte des Deckels R befindet sich noch ein Konus E von 30 mm lichter Weite, in den die Haltevorrichtung für den zu untersuchenden Streifen, die auch zugleich zur Erregung der Schwingungen benutzt wird, hineingepaßt ist; ein ähnlicher Konus F dient zum Aufsetzen eines weiten Glasrohres, das die Verbindung mit der Luftpumpe herstellt. Die Rohre A und B bzw. C und D sind mittels einer durchlochten Kupferplatte P bzw. Q miteinander verbunden. Eine Bohrung in den Platten läßt das durch B bzw. D zuströmende Kühlwasser nach einem Rohr in A bzw. C abfließen, das gesondert gekühlt wird, um eine Erwärmung der gekitteten isolierten Durchführung der Systeme A und C zu verhindern.

Die fünf Heizdrähte sind mit ihrem einen Ende zwischen die Platte P und den Stahlring V_1 eingeklemmt und stehen daher mit dem Stromzuführungssystem A, B in Kontakt, führen abwärts zu dem Stahlring U_2 (von U_1 durch geeignete Formstücke aus Quarz isoliert), aufwärts zu V_2 (ebenfalls durch Quarz von P isoliert), führen sodann wieder abwärts und sind zwischen U_1 und Q eingeklemmt. Die Heizdrähte sind an bestimmten Stellen noch federnd gebogen, um sie bei jeder Temperatur gestreckt zu erhalten. Diese 15 parallel laufenden Teile bilden ein zylindrisches Gitter von etwa 2,5 cm Durchmesser und etwa 20 cm Länge. In den Innenraum des Wolframdrahtgitters ragt der Fuß der Einspannvorrichtung für den Versuchsstreifen hinein, der Außenraum ist durch einen 1 cm starken, zweiteiligen Quarzzylinder vor direkter Strahlung geschützt.

II. Erzeugung der Eigenschwingungen von Drähten durch Resonanz.

Anfänglich wurden die Metalle, wie bei der Bestimmung des Torsionsmoduls, in Drahtform untersucht. Die Eigenschwingungen wurden durch zwei verschiedene Arten ausgelöst.

Das eine Mal versetzte ein Elektromagnet, der von einem

mit Hilfe eines regulierbaren Gasunterbrechers intermittierend gemachten Gleichstrom gespeist wurde, eine starke Stahlfeder in erzwungene Schwingungen. Diese Schwingungen wurden auf den Versuchsdraht übertragen und riefen bei Übereinstimmung mit seiner Eigenschwingungszahl starke Resonanzschwingungen hervor. Bei der anderen Art wurde ein etwas asymmetrischer Kreisel benutzt und mit dessen Achsenlager das eine Ende des Drahtes fest verbunden. Beim An- und Auslaufen des Kreisels geriet der Draht in starke Schwingungen, wenn die Zahl der infolge der Asymmetrie auf das Achsenlager erfolgenden Stöße pro Sekunde seiner Eigenschwingungszahl entsprach.

Beide Methoden gaben insofern unbefriedigende Resultate, als ihre geringe Resonanzschärfe *nicht* zu einer so genauen Bestimmung der Schwingungszahl ausreichte, wie dies für die Berechnung des Elastizitätsmoduls erforderlich ist. Wurde die Resonanzschärfe erhöht, so stiegen die Schwierigkeiten der Aufnahme der Schwingungen außerordentlich.

Ferner zeigte sich, daß das vorhandene Drahtmaterial zu große Ungleichmäßigkeiten im Querschnitt und in seinen elastischen Eigenschaften hatte. Die Art der Erzeugung der Resonanzschwingungen begünstigte das Auftreten aller Schwingungszahlen zwischen den zwei durch das maximale und das minimale Biegungsmoment des Drahtes festgelegten Grenzen. Die freien Enden des Drahtes führten dabei elliptische Schwingungen aus.

Die Untersuchung des Materials in der Form von Drähten und die Erzeugung ihrer Eigenschwingungen durch Resonanz mußten daher als ungenau aufgegeben werden.

III. Versuche mit Streifen von rechteckigem Querschnitt.

An Stelle der Drähte wurden nun Streifen verwendet. Dabei wurden *Vorversuche* an Blechstreifen von 40—90 mm Länge, 1—6 mm Breite und 0,2—0,5 mm Dicke gemacht. Einige der Streifen erhielten absichtlich einen ungleichmäßigen Querschnitt.

Folgende *Einflüsse auf die Konstanz der Schwingungszahl* wurden systematisch untersucht: Die Art der Einklemmung des einen Endes des Streifens; die Art der Erregung der

Schwingungen; Länge, Breite und Dicke des Streifens; Ungleichmäßigkeiten des Streifenquerschnitts.

Die *Ergebnisse* waren teilweise recht interessant. Die Einklemmung mußte sehr sorgfältig und fest geschehen. Die äußere Begrenzung der Einklemmfläche und damit die freie Länge des Streifens mußte genau definiert sein.

Die durch periodische Erschütterungen, also durch Resonanz hervorgerufenen Schwingungen führten auch bei Streifen nicht zum Ziel, z. B. wurden bei einem Streifen die Schwingungszahlen 58,5, 57,0, 57,3 erhalten. Derselbe Streifen ergab bei Erregung seiner Eigenschwingungen durch einmaliges Wegbiegen seines freien Endes dagegen die Werte 57,1 und 57,2. Ferner wurden bei dauernder Erregung durch Resonanz die Amplituden der Schwingungen gewöhnlich so groß, daß die bei der üblichen Formel für den Elastizitätsmodul und die Schwingungszahl gemachte Voraussetzung sehr kleiner Schwingungsamplituden nicht mehr erfüllt war.

Für die Anregung der Schwingungen durch einen einmaligen Impuls wurde das eine Ende der Streifen zwischen zwei Backen eingeklemmt, die an einem Metallstab befestigt waren. Die Schwingungszahl wurde sehr merklich von dem Ort beeinflußt, auf den der Impuls wirkte. So ergab z. B. ein Eisenstreifen von 7,04 cm freier Länge und 0,0350 cm Dicke nach dem Wegbiegen seines freien Endes die Zahlen 49,0, 48,9, 49,0. Nach einmaligem kurzen Anschlagen des Streifens in der Nähe der Einklemmstelle wurden die Werte 48,1, 47,9 und 48,1 erhalten. Nach dem Anschlagen des Metallstabes (also der Haltestelle des Streifens) wurden die Zahlen 48,1, $48{,}1_5$, 48,3, $48{,}2_5$ und 48,3 ermittelt. Die Übereinstimmung der Werte innerhalb jeder Versuchsreihe ist sehr gut. Die zuletzt erwähnte Art der Erregung schien insofern besonders günstig, weil bei ihr auf den Streifen selbst der kleinste äußere Zwang ausgeübt wird. Bei hohen Temperaturen konnten daher bei dieser Methode noch Schwingungen erwartet werden, ohne daß dabei schädliche Verbiegungen des Streifens hervorgerufen würden.

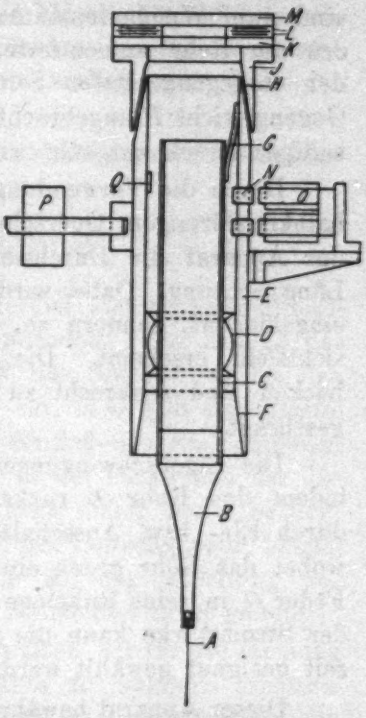
Die obere Grenze für die Länge der Streifen ist durch die Temperaturverteilung im Ofen gegeben, Streifen mit mehr als 10 cm freier Länge konnten nicht gut benutzt werden.

Die Breite durfte nicht wesentlich unter 0,2 cm und die Dicke nicht viel unter 0,02 cm betragen, sonst traten allerlei Störungsquellen auf. Unter Berücksichtigung der Verhältnisse im Ofen wurden für die endgültigen Versuchsstreifen durchschnittlich als Länge 7 cm, als Breite 0,3 cm und als Dicke 0,03 cm gewählt. Die Dimensionsverhältnisse waren also etwa

Länge : Breite : Dicke = 230 : 10 : 1.

Sehr empfindlich war der Wert der Schwingungszahl gegen Ungleichmäßigkeiten in der Dicke, von besonders starkem Einfluß war natürlich die Dicke an der Einklemmstelle. Es mußte also bei der Herstellung und der Auswahl der Streifen in erster Linie auf gleichmäßige Dicke derselben geachtet werden. Geringe Differenzen in der Breite sowie eine nicht zu große Verbiegung der Streifen in der Dickenrichtung blieben ohne beachtenswerten Einfluß auf die Schwingungszahl.

Infolge dieser günstigen Ergebnisse wurde ein Apparat gebaut (Fig. 2), der die Auslösung der Eigenschwingungen des Streifens im Ofen ermöglichte.



Skizze des Anschlagapparats (im Schnitt).

Fig. 2.

Der Versuchsstreifen *A* (in der Dickenrichtung gesehen) ist mittels Klemmschrauben zwischen zwei Backen am verjüngten Ende eines Metallstabes *B* von halbkreisförmigem Querschnitt befestigt, dessen anderes Ende an ein Stahlrohr *C* angeschraubt ist, das mit Hilfe eines Kugelgelenks *D* in einem starkwandigen Messingrohr *E* ein wenig drehbar ist. Das eine Ende des Messingrohrs *E* paßt mit einem konischen Schliff *F* auf den Ansatz des Ofendeckels (in Fig. 1 mit *E* bezeichnet). Am oberen Ende ist ein federnder Metallstreifen *G* angebracht,

der das drehbare Rohr *C* in seiner Ruhelage festhält. Ferner sitzt dort auf einem konischen Schliff *H* ein Messingring *J*, auf den ein Hartgummiring *K* mit den noch zu besprechenden dünnen Durchführungsringen *L* für die Drähte des Thermoelements sowie eine starke ebene Glasplatte *M* gekittet sind. In zwei übereinander liegenden Öffnungen des Messingrohres *E* sind zwei Weicheisenstücke *N* eingelötet, vor denen die Pole des am Rohr anmontierten Elektromagneten *O* sitzen. Auf der entgegengesetzten Seite des Rohres ist ein verstellbares Gegengewicht *P* angebracht, damit auf den Schliff *F* kein einseitiger Druck ausgeübt wird.

Durch die Verwendung des Rohres *E*, des Stabes *B* von halbkreisförmigem Querschnitt und der Glasplatte *M* gestattet der Apparat die Durchsicht in seiner vertikal angeordneten Längsrichtung. Dabei wird der Streifen nicht genau senkrecht eingeklemmt, sondern so, daß nur sein freies Ende im Gesichtsfeld erscheint. Die unteren Flächen der Einklemmbacken sind senkrecht zu dieser Richtung des Streifens abgeschrägt.

Die Eigenschwingungen des Streifens *A* werden ausgelöst, indem das Rohr *E* ruckartig bewegt wird. Dies geschieht durch Ein- bzw. Ausschalten des Stromes für den Magneten, wobei das Rohr gegen ein Widerlager *Q* stößt, bzw. von der Feder *G* in seine Ruhelage gebracht wird. Durch Regulierung der Stromstärke kann die Amplitude der Schwingungen jederzeit geeignet gewählt werden.

Dieser Apparat bewährte sich sehr gut. Seine Handhabung war denkbar einfach. Es ließen sich auch bei Temperaturen, die nahe dem Schmelzpunkt des Streifens lagen, noch so viele Schwingungen durch einen einmaligen Anschlag auslösen, daß die Genauigkeit der Ausmessung der Aufnahmen den Anforderungen genügte, welche bei diesen Temperaturen billigerweise gestellt werden konnten.

IV. Berechnung des Elastizitätsmoduls aus den Querschwingungen eines Streifens.

Die Schwingungszahl *N* des Grundtons einseitig geklemmter Stäbe (bzw. Streifen) mit rechteckigem Querschnitt hängt mit

dem Elastizitätsmodul E des Stabmaterials bekanntlich in folgender Weise zusammen[1]):

$$N = \frac{m^2}{4\pi\sqrt{3}} \cdot \frac{a}{l^2}\sqrt{\frac{E}{s}}.$$

Hierbei ist a die Dicke des Stabes in der Schwingungsrichtung, l seine freie Länge, E sein Elastizitätsmodul im absoluten Maß gemessen, s sein spezifisches Gewicht, m ist eine Konstante, die nach der Theorie im vorliegenden Falle den Wert 1,875 hat.

Aus dieser Formel berechnet sich der *technische Elastizitätsmodul* E in kg/mm² zu

$$E = \frac{10^{-7}}{9{,}81} \cdot \frac{48\pi^2}{m^4} \cdot \frac{s\,l^4}{a^2} N^2 = 3{,}90 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{s\,l^4}{a^2} N^2.$$

Die Formel gilt streng nur für den idealen gewichtlosen Stab und für unendlich kleine Amplituden. Der Einfluß des Gewichts und der Rotationsträgheit des Stabes[2]) ist bei den gewählten Abmessungen ($l = 5 - 7$ cm, $a = 0{,}03$ cm, Breite 0,3 cm) wesentlich kleiner als der Einfluß der Einklemmung, der unvermeidlichen Ungleichheiten in der Dicke und der Inhomogenität des Materials, er braucht daher nicht berücksichtigt zu werden. Die Amplitude der Schwingungen betrug nur wenige Millimeter, so daß die bei der Ableitung der Formel gemachten vereinfachenden Annahmen noch gelten.

Die Streifen wurden durch Auswalzen der für die Messung des Torsionsmoduls beschafften Drähte zu Bändern erhalten. Aus den Bändern wurden solche Stücke herausgeschnitten, die überall möglichst gleiche Dicke hatten.

Die Länge, die Dicke und das spezifische Gewicht wurden bei Zimmertemperatur vor und nach jedem Versuch gemessen. Ihre Änderungen blieben meistens innerhalb ihrer Meßfehler. Die Größen änderten sich aber während des Versuchs mit der Temperatur entsprechend ihrem linearen Ausdehnungskoeffizienten β, so daß in die Formel für E einzusetzen waren:

1) F. Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Physik, Abschnitt 54a.

2) Lord Rayleigh, Die Theorie des Schalles I. S. 278 u. 318. Braunschweig 1879.

$$l_t = l_0[1 + \beta(t - t_0)],$$
$$a_t = a_0[1 + \beta(t - t_0)],$$
$$s_t = s_0 \cdot \frac{1}{[1 + \beta(t - t_0)]^3}.$$

Setzt man

$$1 + \beta(t - t_0) = f,$$

so wird

$$E = 3{,}90 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{s_0 l_0^4}{a_0^2} \cdot \frac{1}{f} \cdot N^2.$$

Die Faktoren f wurden für jede Temperatur aus den Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[1]) entnommen.

Die Schwingungszahl konnte bei niederen Temperaturen auf etwa 0,3 Proz. genau aus der photographischen Aufnahme ermittelt werden, bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunkts noch auf etwa 1 Proz. Bei jeder Temperatur wurden mehrere Aufnahmen und mit mehreren Streifen gemacht, so daß die Zahlenwerte noch genauer ermittelt werden konnten. Die so erreichte Genauigkeit genügte vollkommen, denn auch bei *zwei* Versuchskörpern aus demselben Material ergibt infolge der unvermeidlichen Inhomogenitäten die Bestimmung ihrer elastischen Koeffizienten nach *derselben* Methode im allgemeinen keine bessere Übereinstimmung. Bestimmt man sie sogar an *demselben* Versuchskörper nach *verschiedenen* Methoden, so können diese Werte ziemlich beträchtliche Unterschiede zeigen.[2])

V. Die Hilfsapparate.

Wie erwähnt, hatte der Ofen eine freie Durchsicht in vertikaler Richtung, in welcher das freie Ende des Versuchsstreifens als ein wenige Millimeter langer Strich erschien, der sich im Schwingungszustand in ein Band verbreiterte. Mit Hilfe eines Reflexionsprismas wurde das Licht einer Bogenlampe durch den Ofen geschickt. Mittels eines photographischen Objektivs wurde der Schatten des freien Streifenendes auf

1) L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt 1919.

2) Vgl. z. B. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 22. S. 837. 1907; 25. S. 845. 1908.

einen horizontalen Spalt geworfen, über dem eine an einem Zinken der Stimmgabel angebrachte Öse angeordnet war und unter dem eine Kassette mit einer photographischen Platte vorbeigezogen werden konnte. Führten nun der Streifen und die Stimmgabel Schwingungen aus, so wurden dieselben auf den 3—4 cm breiten und 24—30 cm langen Platten als zwei Sinuslinien nebeneinander erhalten; aus der bekannten Schwingungszahl der Stimmgabel und dem Verhältnis der gleichzeitig aufgezeichneten Anzahl Schwingungen konnte die Schwingungszahl des Versuchsstreifens ermittelt werden. Da die Streifen gewöhnlich nicht mehr als 60 Schwingungen ausführten, bei höheren Temperaturen aber beträchtlich weniger, so wurde zum Vergleich eine gewöhnliche, langsam schwingende Stimmgabel verwendet, sie führte nach dem Zusammendrücken ihrer Zinken eine genügend lange Zeit Schwingungen aus. Ihre Schwingungszahl wurde durch Vergleich mit einer Normalstimmgabel zu 66,13 pro Sekunde ermittelt.

Zu den Aufnahmen wurde neben ultrarapid- und ähnlichen Platten auch hartarbeitendes Bromsilberpapier verwendet, auf dem sehr gut ausmeßbare Schwingungsbilder erhalten wurden.

Zur Herstellung des Vakuums wurde eine Gaedesche Molekularluftpumpe verwendet, als Vorpumpe diente eine Gaedesche Kapselpumpe. Wenn alle Schliffe vollkommen dicht waren, so konnte der Ofen in einigen Minuten bis auf etwa 10^{-3} mm Hg-Druck ausgepumpt werden, nach längerem Pumpen wurden unter Umständen 10^{-6} mm Hg-Druck erreicht. Zur Messung des Vakuums diente ein Mac Leodsches Manometer. Wurde der Ofen geheizt, so dauerte das Leerpumpen infolge der aus den erwärmten Metallmassen austretenden Gasmengen um so länger, je höher die Temperaturen waren. Während der Versuche waren die Pumpen dauernd im Gang.

Der Heizstrom wurde von der großen Akkumulatorenbatterie des Instituts geliefert, der entweder bei 8 Volt 2000 Ampere oder bei 16 Volt 1000 Ampere oder bei 32 Volt 500 Ampere entnommen werden konnten. Der Strom wurde in dicken Kupferschienen und Kabeln zu einem stufenweise regulierbaren Widerstand geleitet. Zur Feinregulierung bzw. zur alleinigen Verwendung bei sehr großen Stromstärken

wurden zwei hintereinander geschaltete, je 5 m lange Stahlrohre von 20 mm Durchmesser benutzt, die mittels durchfließenden Wassers gekühlt wurden und auf denen starke Messingbacken als Kontakte für die Zu- und Ableitung des Heizstromes verschoben werden konnten. Diese Stahlrohre ermöglichten in bequemer Weise die Erzielung und Erhaltung einer bestimmten Temperatur. Als Anschlußklemmen an die Heizdrähte im Ofen dienten starke Messingschellen *S* (vgl. Fig. 1), in welche je sechs Zuführungsdrahtseile eingelötet waren. Diese Schellen wurden an die Rohre *A*, *B*, *C* und *D* angeschraubt. Der Widerstand der Wolframheizdrähte betrug wenige Zehntel Ohm. Bei 8 Volt konnten etwa 140 Ampere erreicht werden, das Thermoelement zeigte hierbei in unmittelbarer Nähe des Versuchsstreifens eine Temperatur von beinahe 700° C. an.

Für Temperaturen bis etwa 800° C. wurde ein Eisen-Konstantanthermoelement gewählt, für höhere Temperaturen ein Platin–Platinrhodiumelement. Die Lötstelle des Thermoelements durfte, wie schon erwähnt, die Streifen nicht berühren, damit ihre Schwingungen nicht gestört wurden. Die Lötstelle wurde jedoch der Mitte der Streifen möglichst nahe gebracht, die 0,4 mm starken Elementdrähte waren bis auf wenige Zentimeter vor der Lötstelle durch Quarzröhrchen isoliert. Zur Herausführung der Drähte aus dem Ofen wurden Kreisringe von 4 cm innerem und 8 cm äußerem Durchmesser und $^1/_{10}$ mm Dicke aus demselben Material wie die Drähte benutzt (von Heraeus geliefert), die nach innen und nach außen fahnenartige Enden hatten, an welchen die Drähte angelötet wurden. Die Metallringe waren durch einen Glimmerring voneinander isoliert und mit Marineleim zwischen einen Hartgummiring und eine Glasplatte eingekittet (vgl. Fig 2: *K*, *L*, *M*). Das Eisen–Konstantanelement wurde über ein Spiegelgalvanometer mit Vorschaltwiderstand geschlossen. Die Ablesung erfolgte objektiv, dabei entsprach eine Temperaturdifferenz von 1° C. einem Ausschlag von ungefähr 2 mm. Die Eichung des Elements wurde in der üblichen Weise mit Fixpunkten vorgenommen. Das Platin–Platinrhodiumelement wurde in Verbindung mit einem in Celsiusgraden geeichten Voltmeter benutzt.

Zur Feststellung des Temperaturunterschiedes an beiden Enden des Streifens wurden einmal zwei Platin–Platinrhodiumelemente eingebaut, deren Lötstellen sich in unmittelbarer Nähe der Enden des Streifens befanden, sie zeigten nur eine kleine, aber, wie sich zeigte, in den Elementen liegende Differenz an. Die Temperaturverteilung war daher durchaus befriedigend. Da die Streifen nur 0,3 mm dick und 3 mm breit und durch zwischengelegte Glimmerscheiben an der Einklemmstelle vor beachtenswerter Wärmeabgabe geschützt waren, so dürften sie auf ihrer ganzen Länge eine ziemlich gleichmäßige Temperatur gehabt haben, die sich von der mit dem Thermoelement gemessenen nicht erheblich unterschieden haben dürfte.

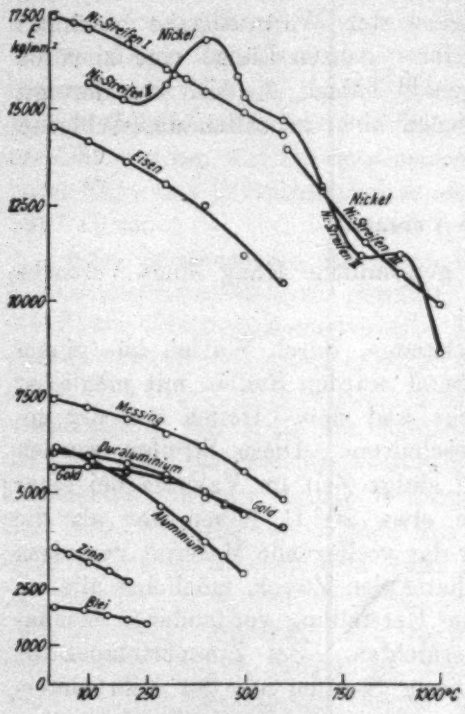
Die Versuche.

Zuerst möge kurz der gewöhnliche Gang eines Versuchs beschrieben werden.

Aus dem zu untersuchenden, durch Walzen aus einem Draht hergestellten Metallband wurden Stellen mit möglichst gleichmäßiger Dicke gesucht und dort Streifen von der gewünschten Länge herausgeschnitten. Diese Streifen wurden in den Ofen eingesetzt und einige Zeit im Vakuum bei einer Temperatur ausgeglüht, die etwa 20° C. höher war als die Temperatur, bis zu welcher das vorliegende Material gemessen wurde. Dieses Ausglühen hatte den Zweck, möglichst alle im Streifen durch die Art seiner Herstellung vorhandenen mechanischen Spannungen zu vernichten. Bei Zimmertemperatur wurde sodann die Dicke dieser Streifen mit der Mikrometerschraube an 5 oder 6 Stellen gemessen, die je etwa 1 cm voneinander entfernt waren. Die Streifen mit der gleichmäßigsten Dicke wurden für die Versuche ausgewählt und ihr spezifisches Gewicht mit einem Pyknometer bestimmt, das in einer für diesen Zweck passenden Form hergestellt worden war. Nach dem Einklemmen des Streifens in den Apparat zur Erzeugung der Eigenschwingungen (Fig. 2) wurde die freie Länge des Streifens mit der Schublehre bestimmt.

Nach dem Aufsetzen dieses Apparats auf den Ofen wurden die Pumpen in Gang gebracht. Sodann wurden die Schwin-

gungen des Versuchsstreifens bei Zimmertemperatur mehrmals photographiert und hierauf der Strom für die Heizdrähte eingeschaltet. Nach Erreichung der gewünschten Höchsttemperatur wurden mehrere Aufnahmen der Schwingungen gemacht, dann durch Veränderung der Widerstände im Heizstromkreis diejenigen Temperaturen abwärts nacheinander einreguliert, die für die Messung des vorliegenden Materials vorgesehen waren. Bevor jeweils die Schwingungen erzeugt und photographiert wurden, mußte das Thermoelement mehrere Minuten lang konstante Temperatur angezeigt haben. Bei ansteigender Temperatur wurden an denselben Stellen nochmals Messungen vorgenommen. Diese Versuchsreihe wurde gewöhnlich bei jedem Streifen zweimal durchgeführt. In den Pausen zwischen den Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurden die Aufnahmen gleich entwickelt, waren nun aus irgendwelchen Gründen die Aufnahmen mißglückt, so konnten sie sofort wiederholt werden.



Der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur.

Fig. 3.

Zuletzt wurden die Dimensionen und das spezifische Gewicht des Versuchsstreifens nachgemessen, sie hatten sich nur selten beachtenswert geändert.

Die Messungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Kurven (Fig. 3) zusammengestellt. Hierbei ist die Temperatur t in Celciusgraden und der Elastizitätsmoul E in kg/mm² angegeben, bei jedem Metall ist sein Schmelzpunkt

zugefügt. Die Länge der Streifen schwankte zwischen 5 und 7,5 cm, die Dicke zwischen 0,026 und 0,036 cm. Bei den Metallen mit verhältnismäßig kleinem Elastizitätsmodul wurden die kleineren Längen verwendet, um Verbiegungen möglichst zu vermeiden.

A. Metalle.

Zinn.

Schmelzpunkt 232°.

t	E
14	3570
52	3405
101	3180
153	2990
203	2695

Blei.

Schmelzpunkt 327°.

t	E
13	2010
89	1930
150	1790
198	1685
250	1560

Aluminium.

Schmelzpunkt 658°.

t	E
17	6155
110	5790
200	5560
285	4630
350	4300
400	3705
445	3355
493	2885

Gold.

Schmelzpunkt 1064°.

t	E
12	5650
100	5630
200	5485
300	5345
400	5020
500	4410
600	4080

Eisen.

Schmelzpunkt 1500°.

t	E
12	14550
100	14180
200	13600
300	13045
400	12500
500	11770
600	10455

Nickel.
Schmelzpunkt 1470°.

Streifen I		Streifen II		Streifen III	
t	E	t	E	t	E
12	17410	100	15670	610	13940
60	17230	190	15220	700	12870
100	17050	300	15620	810	11500
200	16645	400	16730	900	10690
300	15990	480	15810	1000	9885
320	15850	500	15270		
350	15755	600	14665		
400	15420	700	12950		
500	14870	800	11160		
600	14265	900	11195		
		1000	8565		

B. Legierungen.

Duraluminium.
Erstarrungsp. ca. 550°,
94,7% Al, 4,2% Cu,
0,6% Mn, 0,5% Mg.

t	E
12	6030
99	5955
200	5715
300	5440
400	4885
450	4715
500	4325

Messing
Erstarrungsp. ca. 900°,
ca. 60% Cu u. 40% Zn

t	E
11	7435
98	7190
200	6880
300	6470
392	6165
500	5500
600	4815

Von Duraluminium war die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur nicht bekannt, daher mußte bei ihm die hierdurch bedingte Korrektion des Wertes von E unterbleiben.

Die mitgeteilten Zahlen stellen die Mittelwerte aus allen bei der betreffenden Temperatur erhaltenen Einzelwerten dar. Bei den verschiedenen Streifen ergaben sich nicht genau die gleichen Elastizitätsmoduli; deren elastische Eigenschaften waren also nicht vollkommen identisch. Es spielte namentlich die Vorbehandlung eine große Rolle, die Streifen wurden zwar vor den Versuchen bei derselben Temperatur ausgeglüht, aber dieses Ausglühen wirkte anscheinend bei jedem Streifen in besonderem Maße. Es war gewissermaßen jeder

einzelne Streifen ein Körper mit eigenen elastischen Werten, ihre Zusammenfassung bei Streifen aus demselben Material ergab die vorstehenden Mittelwerte. Beim Nickel wurden diese Mittelwerte nicht gebildet, hiervon wird noch die Rede sein.

Von verschiedenen Forschern ist eine lineare Abnahme des Elastizitätsmoduls für zunehmende Temperatur gefunden worden, bei ihren Untersuchungen ist aber der Temperaturbereich nicht groß gewesen. Nach den vorstehenden Messungen, die in Fig. 3 graphisch dargestellt sind, wird jedoch die Abnahme bei zunehmender Temperatur immer größer, so daß zur einfachen mathematischen Darstellung der Versuchsergebnisse noch mindestens ein quadratisches Glied notwendig wäre. In der Beziehung zwischen dem Elastizitätsmodul und der Temperatur

$$E_t = E_0(1 - c_1 t - c_2 t^2)$$

könnten zwar für jedes untersuchte Material aus den vorstehenden Messungen die Werte von E_0, c_1 und c_2 ermittelt werden, aber ihre zahlenmäßige Größe würde doch nur für die untersuchten Streifen selbst Gültigkeit haben, es war daher nicht lohnend, diese Rechnungen auszuführen. Eine aussichtsreiche theoretische Bedeutung dürfte allerdings diesen Größen zukommen, wenn sie an absolut reinen, von dem Einfluß jeder Vorbehandlung befreiten Stoffen gewonnen werden könnten, dieses Ziel war mit dem vorhandenen Versuchsmaterial und unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu erreichen.

Die Kurven zeigen außer beim Nickel nirgends etwas Besonderes, sie haben alle denselben Charakter, ihre Unterschiede liegen in erster Linie in ihrer absoluten Höhe und im Maße ihrer Krümmung. Der Elastizitätsmodul bei Zimmertemperatur ist bei manchen Stoffen kleiner, als er in den tabellarischen Sammelwerken angegeben ist. Diese Erniedrigung der Werte kann vielleicht durch das Ausglühen bei hohen Temperaturen bedingt sein.

Die Messungen des *Torsionsmodul des Nickels* ergaben seinerzeit[1]) zwischen Zimmertemperatur und 300° C. bei

---

1) K. R. Koch und C. Dannecker, Ann. d. Phys. 47. S. 213 und 223. 1915.

mehreren Versuchen einen merkwürdigen Kurvenverlauf, bei etwa 110° C. hatte *F* ein Minimum und bei etwa 300° C. ein Maximum, dem ein ähnlicher Zahlenwert zukam wie dem Modul bei Zimmertemperatur.

Die Messungen des *Elastizitätsmodul des Nickels* brachten insofern etwas Neues, als die einzelnen Versuchsstreifen sich ganz verschieden verhielten. Die Messungen an den drei am stärksten voneinander abweichenden Streifen wurden in Fig. 3 einzeln wiedergegeben. Jeder Kurvenpunkt wurde als Mittelwert aus mehreren Versuchsreihen erhalten. Der Streifen I wurde bis 600° C. gemessen, seine Temperatur wurde mit dem Eisen-Konstanthermoelement bestimmt. Die zugehörige Kurve zeigte einen schwach gekrümmten Verlauf *ohne* Wendepunkte. Der Streifen II, der unter Verwendung des Platin-Platinrhodiumthermoelements von 100° C. bis 1000° C. untersucht wurde, ergab eine sehr eigenartige Kurve, die bei etwa 220° C. ein Minimum und bei etwa 420° C. ein stark ausgeprägtes Maximum hatte, dessen Wert beträchtlich über dem Wert bei 100° C. lag. Bei 800—900° C. verlief die Kurve fast horizontal. Der Streifen III wurde von 600 — 1000° C. untersucht und ergab ähnlich wie der Streifen I eine schwach gekrümmte Kurve.

Diese Unterschiede dürften vielleicht darin begründet sein, daß die chemische Zusammensetzung des Materials nicht gleichmäßig war. Das verwendete Material war in Drahtform als „chemisch rein" bezogen worden. Die elastischen Eigenschaften dürften aber gegen kleine chemische Verunreinigungen sehr empfindlich sein, so daß bei einer eventuellen ungleichmäßigen Verteilung derselben die einzelnen aus verschiedenen Stellen des Drahtes herausgeschnittenen Proben ein verschiedenes elastisches Verhalten zeigen müßten. Die mechanische Härte des Materials schien auch ungleichmäßig gewesen zu sein, denn beim Auswalzen des Drahtes zu einem Streifen wurde der letztere sehr ungleich dick, so hatte z. B. Streifen I eine Dicke von 0,0302 cm und Streifen II eine solche von 0,0314 cm, dieser Streifen mit seiner merkwürdigen Kurve dürfte also jedenfalls mechanisch härter gewesen sein. Eingehende Untersuchungen dieser Umstände mußten leider aus Zeitmangel unterbleiben.

Bei einem *allgemeinen Vergleich* der für die einzelnen

Metalle und Legierungen erhaltenen Kurven für E und F findet man, daß der Elastizitätsmodul mit steigender Temperatur langsamer abnimmt als der Torsionsmodul. *Die Poissonsche Konstante*

$$\mu = \frac{E}{2F} - 1$$

wird also bei zunehmender Temperatur größer. Ob der von Cl. Schäfer[1]) vermutete Grenzwert $^1/_2$ bei der Annäherung an den Schmelzpunkt erhalten wird, kann leider aus den Messungen nicht klar ersehen werden, weil sie nicht an denselben Versuchskörpern vorgenommen werden konnten. Die Messung des Torsionsmodul ebenfalls an den Streifen vorzunehmen, konnte infolge der eingangs erwähnten mißlichen Umstände nicht mehr geschehen. Aus denselben Gründen konnte die Untersuchung nicht für alle seinerzeit bearbeiteten Metalle und Legierungen durchgeführt und ebenso nicht bei allen untersuchten Stoffen bis in die Nähe des Schmelzpunkts fortgesetzt werden.

Nachtrag.

Nach der Niederschrift dieser Untersuchung erhielten wir Kenntnis von der Arbeit des Herrn T. Kikuta: On the change of rigidity and logarithmic decrement in different metals and alloys at high temperatures[2]). Es möge daher in diesem *Nachtrag* kurz auf sie eingegangen werden.

In der Einleitung werden die schon mehrmals erwähnten Messungen des Torsionsmodul folgendermaßen zitiert: „K. R. Koch and C. Dannecker, however, made their experiments up to high temperatures approaching the melting points, but their results were not accurate." Eine Begründung dieser Bemerkung wird in der Arbeit *nicht* gegeben, es sei denn, daß der Verfasser glaubt, dies mit der Erwähnung des raschen Abklingens der Schwingungen mancher Metalle bei hohen Temperaturen getan zu haben.

Die Ergebnisse der Arbeit von T. Kikuta an ausgeglühten Proben bestätigen im allgemeinen diejenigen von K. R. Koch

1) Cl. Schäfer, Ann. d. Phys. 5. S. 220. 1901.

2) Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. Vol. X. Nr. 3. S. 139—154. 1921.

und C. Dannecker. Wo größere Abweichungen vorliegen, dürften sie nach unserer Ansicht in der keineswegs gleichmäßigen mechanischen und thermischen Vorbehandlung und in ungleichen Verunreinigungen der Materialien begründet sein, welche beiden Umstände ja einen maßgebenden Einfluß auf die elastischen Eigenschaften haben. T. Kikuta hatte anscheinend manche Metalle und Legierungen vor der Messung nicht ausgeglüht, so daß die Versuchsdrähte von den inneren mechanischen Spannungen, die durch die Art ihrer Herstellung bedingt sind, nicht vorher befreit worden waren. Tatsächlich verschwanden auch die Mehrzahl der Wendepunkte in seinen Kurven schon nach anscheinend nur *einmaligem* Ansglühen der Drähte. Die unter solchen Verhältnissen gewonnenen Ergebnisse dürften daher größte Vorsicht bei ihrer Deutung notwendig machen. Die Messungen selbst erstreckten sich im Höchstfalle bis 937° C., während die Torsionsmessungen von K. R. Koch und C. Dannecker bis 1700° C durchgeführt worden waren.

Der Torisionsmodul des Nickels zeigte bei T. Kikuta *kein* besonderes Verhalten. Unter Berücksichtigung der obigen Messungen des Dehnungsmodul dürften also zu einer endgültigen Klarstellung der elastischen Eigenschaften des Nickels in Abhängigkeit von der Temperatur noch weitere Messungen notwendig sein, wobei neben Material von höchster zurzeit erreichbarer Reinheit, das durch sorgfältigste mechanische und thermische Vorbehandlung von allen inneren Spannungen möglichst befreit sein müßte, auch noch Material mit kleinen bekannten Verunreinigungen und bestimmter Vorbehandlung zu untersuchen wäre.

Bad Liebenzell im Schwarzwald und Charlottenburg, im März 1922.

(Eingegangen 28. März 1922.)

4. *Über die Abhängigkeit der Permeabilität der Eisendrähte von der Frequenz im Wellenlängenbereich von 54 bis 705 m;* *von B. Wwedensky und K. Theodortschik.*[1])

§ 1. Einführung.

Die magnetische Permeabilität der Eisendrähte wurde eingehend in Wellenlängenbereichen von 1,3—72 cm (Arkadiew[2]), in langen Wellen bis etwa 1000 m herab (Schames[3]) und bis etwa 200 m herab (L. Wilson[4]) untersucht. So blieb das ganze Wellenlängenintervall von etwa 1 m bis 200 bzw. 1000 m ohne systematische Erforschung, worin der äußere Grund zur Unternehmung der vorliegenden Untersuchung zu sehen ist. Der zweite Grund war der folgende: Von Arkadiew[2]) wurde im Gebiete seiner kurzen Wellen ein anomaler Verlauf der Permeabilität beobachtet, welchen er durch die Annahme von Eigenperioden der Elementarmagnete deutete. Ferner ergaben die Untersuchungen von Wwedensky[5]), daß die Magnetisierung der Eisendrähte bis zur Hälfte des Anfangswertes in einer Zeit $\Theta = 10^{-6}$ bis 10^{-7} Sek. abfällt (magnetische Viskosität). Wenn nun diese Erscheinung ebenfalls durch die Existenz von Eigenperioden gewisser Bestandteile des Eisens erklärt werden kann (nur muß hier die Dauer dieser Perioden von der Ordnung 10^{-7} bis 10^{-6} Sek., also viel länger, als die von Arkadiew gefundene, gesetzt werden), so ist es zu erwarten, daß in Wellenlängenbereichen, die den genannten Perioden entsprechen (also bei Wellenlänge $\lambda =$ ca. 100 m), die Permeabilität ebenfalls eine Anomalie aufweisen wird.

1) Die vorläufige Mitteilung vgl. W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 22. S. 511. 1921.

2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914; 58. S. 105. 1919. Vgl. auch W. Kartschagin, Ann. d. Phys. 67. S. 325. 1922.

3) L. Schames, Ann. d. Phys. 27. S. 64. 1908.

4) L. T. Wilson, Proc. Inst. Radio-Eng. 9. Nr. 1. S. 56. 1921; uns bereits nach Beendigung der Untersuchung bekannt geworden.

5) B. Wwedensky, Ann. d. Phys. 64. S. 609. 1921; 66. S. 102. 1921.

Aus diesen Gründen führten wir die vorliegende Untersuchung der Permeabilität im Wellenlängenbereich von Wellenlänge $\lambda = 705$ m bis $\lambda = 54$ m aus, wobei ungedämpfte Schwingungen (Elektronenröhren) und hauptsächlich sehr schwache magnetische Felder (wenige Hundertstel Gauss) angewandt wurden; das heißt, daß wir mit der Anfangspermeabilität zu tun hatten.

§ 2. Die Methode.

Zwei Röhrengeneratoren I und II (vgl. Fig. 1) hoher Frequenz wirken gleichzeitig auf den Gitterkreis eines Dreiröhrenverstärkers V, wobei, bei kleiner gegenseitiger Verstimmung der Kreise, im Verstärkertelephon T ein Schwebungston entsteht. Diesem wird eine Schwingung hörbarer Frequenz vom Röhrengenerator III überlagert, wodurch „Schwebungen zweiter Ordnung" (d. h. zwischen zwei hörbaren Schwingungen) entstehen. Das Einbringen einer kleinen Zahl Eisendrähte in die Spule L (im Schwingungskreis des Hochfrequenzgenerators I, Fig. 1), verändert die Selbstinduktion L und die Zahl der

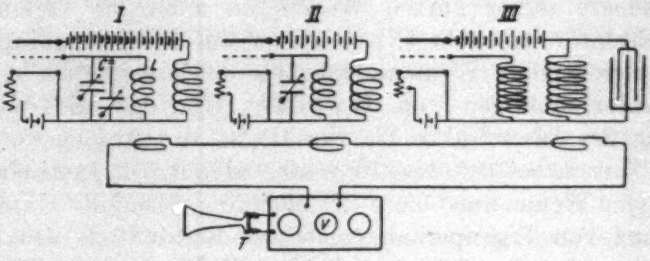


Fig. 1.

Schwebungen zweiter Ordnung pro Sekunde. Daraus könnte die Änderung der Selbstinduktion ermittelt werden.[1]) Wir zogen es aber hier vor, die Änderung ΔL durch die entsprechende Änderung ΔC der Kapazität C des Schwingungskreises zu kompensieren, bis die anfängliche Schwebungszahl (zweiter Ordnung) wieder hergestellt wurde; dabei wurde auch die anfängliche Hochfrequenz ν wieder hergestellt. Dann erhalten wir bei der vorhandenen kleinen Dämpfung der Schwingungskreise[2])

1) L. Pungs und G. Preuner, Physik. Zeitschr. **20**. S. 543. 1919.
2) Die Größe $R^2C/4L$ war im ungünstigsten Falle gleich $1{,}10 \cdot 10^{-4}$.

$$\nu^2 = \frac{1}{LC} = \frac{1}{(L+\Delta L)(C+\Delta C)},$$

woraus die einfache Beziehung folgt:

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{\Delta C}{C}, \tag{1}$$

wo L und C die wirkende dynamische Selbstinduktion und Kapazität bedeuten.

§ 3. Die Apparate.

Das allgemeine Schema der Anordnung ist in der Fig. 1 dargestellt.

Hochfrequenzgeneratoren. Die möglichst gleich gebauten Generatoren I und II enthielten Glimmer- oder veränderliche Kondensatoren mit verschiebbarer Glasplatte nach Nernst. Die abwechselbaren Spulenpaare des Generators I, in dessen Spule die Eisendrähte eingeführt wurden, sind in der Tab. I beschrieben. Sie bestehen aus je zwei (Zylinder- und Gitterkreis) einlagigen koaxialen zylindrischen Wickelungen aus Drahtlitze, die Gitterwickelung (Schwingungskreis) im Inneren der Zylinderwickelung gelegen.

Tabelle I.

Spulenkonstanten.

Bezeichnungen: l = Spulenlänge, n = volle Windungszahl, S' = Querschnitt, R = Widerstand, L = Selbstinduktion.

Spule	Gitter					Anode			
	l cm	n	S' mm²	R Ohm	$10^{-3} L$ cm	n	S' mm²	R Ohm	$10^{-3} L$ cm
A	6,0	60	2865	0,800	88,5	68	4301	0,92	427,2
B	5,0	50	1984	0,313	36,6	55	3019	0,52	205,1
C	4,0	9	1740	0,141	4,7	12	3959	0,182	12,4
D	5,3	23	1301	0,218	18,8	36	2376	0,287	38,7

Elektronenröhren waren französische Empfangsröhren.

Kompensationsvorrichtung. Die Möglichkeit kleiner, aber exakt bestimmbarer Änderungen ΔC der Kapazität C (vgl. § 2) bot folgende Einrichtung: zwei Kondensatoren, ein Nernstscher mit Kapazität C (106 cm $\leqslant C \leqslant$ 210 cm) und ein Luftkondensator mit Kapazität x (zwei massive Messingplatten 1,7 · 3,0 cm, mit Luftschicht ca. 0,1 mm) waren in Serie geschaltet. Die Kapazität des ganzen Systems $C = C\,x/(C+x)$

ändert sich bei ziemlich großen und daher leicht bestimmbaren Änderungen von C nur gering, kann aber genau ermittelt werden, z. B. nach zwei gemessenen Werten $C_{max.}$ und $C_{min.}$ und zwar für alle Werte von C. Ein auf diese Weise angefertigtes Diagramm (Hyperbelkurve) diente zur Auswertung der Messungen und konnte durch direkte Messung einiger Punkte geprüft werden (vgl. w. u.).

Der *Verstärker* war ein Dreiröhrenverstärker französischen Typus „3ter" in Hochfrequenzschaltung, so daß die Hochfrequenz nur auf das Gitter der ersten Röhre wirkte.

§ 4. Die Eichung der Kapazitäten.

Drei Nernstsche Kondensatoren: Nr. 1, 2 und 3 wurden parallel in den Schwingungskreis I (Fig. 1) eingeschaltet. Die Glasplatte Nr. 1 war dabei ein-, die Platte 2 ausgeschoben, die Platte (Pl.) 3 befand sich in der Mitte der Skala. Die Generatoren wurden auf den niedrigsten Schwingungston abgestimmt[1]) und darauf die Pl. 3 auf — 10 mm verschoben. Die damit verbundene Kapazitätsänderung wurde durch Einschieben der Pl. 2 kompensiert, was an der Wiederherstellung des anfänglichen Tones genügend genau erkannt wurde. Darauf wurde die Pl. 3 in ihre anfängliche Stellung zurückgeschoben, und die Kapazitätsänderung diesmal durch Ausschieben der Pl. 1 kompensiert. Dieses Verfahren[2]) wurde fortgesetzt, bis die beiden Kondensatoren Nr. 1 und 2 in willkürlichen Einheiten geeicht wurden; bei der Kenntnis der maximalen und der minimalen Kapazität des betreffenden Kondensators, welche mit gewöhnlichen Methoden gemessen werden konnten, erhielt man auch die absolute Eichung.

Zur Eichung des Kompensationssystems kam es an Stelle von Nr. 1, wobei in Nr. 2 die gewöhnliche Glasplatte durch eine zuvor geeichte schmale (von 3,5 mm Höhe) ersetzt wurde. Die maximale Kapazitätsänderung des Systems betrug 0,610 elektrostatische Einheiten.

---

1) Der Niederfrequenzgenerator III wurde dabei ausgeschaltet.

2) Das Verfahren ist dem von Nernst angegebenen analog (Zeitschr. f. phys. Chem. 14. S. 622. 1894). Auf diese Weise können sehr wohl auch die Dielektrizitätskonstanten gemessen werden.

§ 5. **Vorsichtsmaßregeln gegen äußere Kapazitätsänderungen.** Um schädlichen Kapazitätsänderungen beim Einbringen von Eisendrähten in die Spule vorzubeugen, wurde nach Falkenberg[1]) in die Spule L (Fig. 1) ein Schutzgefäß aus Glas mit doppelten Wänden, zwischen denen sich verdünnte Schwefelsäure befand, gebracht; auf diese Weise führte sogar die Ausfüllung des Gefäßinneren mit Wasser oder das Einbringen eines Stücks Drahtlitze keine nennenswerte Änderung der Schwebungszahl mit sich.

Da geringste Verschiebungen von Zuführungsdrähten u. a. bereits bedeutende Kapazitäts- bzw. Selbstinduktionsänderungen verursachten, waren alle Teile aufs sorgfältigste befestigt und womöglich (z. B. Spulenwickelungen) mit Wachs angeklebt.

Die Verstellung der Glasplatte des Kompensationssystems erfolgte mittels eines Glasstabes von ca. 2 m Länge, dessen anderes Ende, mit einem Nonius versehen, an einer besonderen Skala vorbeiglitt. Da auf diese Weise der Beobachter sich von der Einrichtung nicht näher als 2 m befand, war ein besonderer elektrostatischer Schutz der Einrichtung überflüssig. Das Tönen des Telephons, dank der Anwendung eines Schallrohres, war durch das ganze Zimmer gut hörbar.

§ 6. **Bestimmung von Wellenlängen und von wirkenden Kapazitäten.** Die Wellenlängen λ für $\lambda > 100$ m wurden mit einem Präzisionswellenmesser von Marconi & Co. mit einem Schleifer gemessen. Für $\lambda < 100$ m bedienten wir uns folgender Methode. Zwei Röhrengeneratoren erzeugen einen besonders deutlichen Schwebungston im Telephon, wenn die Wellenlängen λ_i des einen Generators annähernd gleich ganzen Vielfachen derjenigen Λ des anderen werden, d. h. wenn $\lambda_i = i\Lambda$ ist. Dann ist aber auch $\lambda_{i+\varkappa} - \lambda_i = \varkappa\Lambda$, wo $\varkappa$ eine ganze Zahl ist, λ_i, λ_{i+1}, ..., $\lambda_{i+\varkappa}$ die aufeinander folgenden Wellenlängen, bei denen ein lauter Schwebungston erfolgt, und Λ die zu messende Wellenlänge bedeuten. Die λ_i können immer > 100 m (also mit Wellenmesser meßbar) gewählt und $\varkappa$ einfach gezählt werden (bei allmählicher Vergrößerung der ent-

1) G. Falkenberg, Ann. d. Phys. 61. S. 167. 1920.

sprechenden Kapazität), so daß A, dessen Größe auch roh nach der Thomsonschen Formel geschätzt werden kann, numerisch ausgedrückt werden kann.

Außerdem wurde in manchen Fällen auch ein besonders konstruierter Wellenmesser für kleine Wellenlängen angewandt.

Die Kapazitätsbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt: es seien C_k und L (in Zentimeter) die unbekannte Kapazität und Selbstinduktion, die die Wellenlänge $\lambda_k = 2\pi\sqrt{LC_x}$ bewirken. Dann erhielten wir durch Parallelschaltung einer *bekannten* Kapazität $\mathfrak{Z}$ eine neue Wellenlänge $\lambda = 2\pi\sqrt{Z(C_x + \mathfrak{Z})}$, so daß: $C_x = \mathfrak{Z} \cdot \lambda_x^2/(\lambda^2 - \lambda_x^2)$.

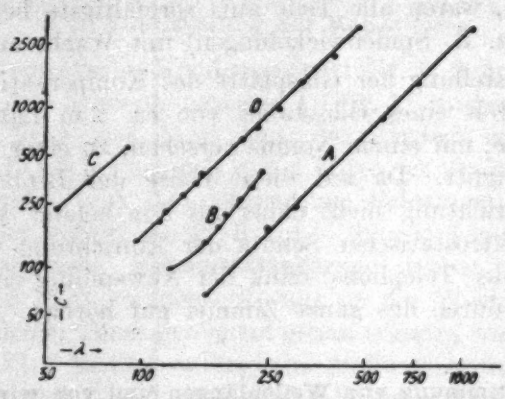


Fig. 2.

Durch Veränderung von $\mathfrak{Z}$ erhält man eine Reihe von C_k-Werten, deren Mittel als Kapazitätswert angesehen wird. Die wahrscheinlichen Fehler übersteigen dabei nicht 2 Proz. Unter Verwendung vom logarithmischen Maßstab sind die (C_x, L_x)-Kurven gerade Linien (Fig. 2), denen die C-Werte bequem entnommen werden können.

§ 7. Bestimmung der magnetischen Feldstärke.

Mittels eines Quadrantenelektrometers kleiner Kapazität in idiostatischer Schaltung wurde die effektive Potentialdifferenz V an den Klemmen der Kapazität C (Fig. 1) gemessen. Dann erhalten wir unter Voraussetzung einer konzentrierten Kapazität für die mittlere Stromstärke J in der Spule L (pro Viertelperiode):

$$J = \frac{4\sqrt{2}\,VC}{T} = \frac{4\sqrt{2}\,CV}{\lambda}\ 3 \cdot 10^{10}\ \text{el.-m. Einh.}$$

Dann berechnet sich die zeitlich-mittlere Feldstärke H für die Mitte der Spule mittels der Spulenkonstanten (Tab. I) und der bekannten Formel[1]) zu wenigen Hundertsteln Gauss, wie ein Beispiel für die Spule A zeigt (Tab. II).

Tabelle II.

λ m	170	300	600	1000
Heizung E Volt . .	4	3,5	3,5	4
V Volt	< 1,2	< 1,2	1,2	< 1,2
C cm	78	254	1000	3160
$H \cdot 10^3$ Gauss . . .	< 0,9	< 1,7	3,3	< 6,2

Die Feldstärke des pulsierenden Zylinderstromes überstieg nicht die Größe von wenigen Tausendsteln Gauss.

§ 8. Die Messungen.

Das Kompensationssystem wurde mit Genauigkeit von 0,1 mm, Skala auf minimale Zahl der Schwebungen zweiter Art (§ 2) pro Sekunde gestellt („erste Nullbestimmung"). Darauf wurden die Eisendrähte in die Spule gebracht (wobei der Beobachter aus einer Entfernung von 3—4 m zur Anordnung trat und sich darauf wieder entfernte): es erfolgte die „Arbeitsablesung". Nach wiedermaliger Entfernung der Drähte erfolgte die „zweite Nullbestimmung". Als „Null" wurde das Mittel aus beiden Nullstellungen betrachtet, wodurch das langsame Kriechen der Nullstellung unschädlich gemacht wurde. Das Verfahren wird durch die Tab. III erläutert (Beispiel des Protokolls), wo in erster und zweiter Spalte unter 0 — die aufeinanderfolgenden Nullstellungen und unter + — die Arbeitsstellungen angegeben sind; in dritter Spalte sind die „Nullen", in vierter — die „Ablesungen" angegeben. Die Mittel (Spalten drei und vier, unten) geben die mittlere Nullstellung und die mittlere Ablesung an, womit mit Hilfe des Kompensationsdiagrammes der Wert $-\Delta C$ bestimmt wurde,

1) Vgl. z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. prakt. Physik. 11. Aufl. S. 518.

Tabelle III.

0	145,9			
+	130,6	145,0	14,4	
0	144,0			$d = 0{,}043$ mm
+	129,2	143,3	14,1	$\lambda = 54$ m
0	142,6			$-\Delta C = 0{,}061$ cm
+	128,4	142,3	13,9	$C = 229$ cm
0	142,0			$[\mu] = 1 + \frac{0{,}061}{229} \cdot \frac{1740}{87 \cdot 10^{-4}}$
0	141,8			
+	126,4	140,9	14,5	$= 54{,}3$
0	140,0			
+	125,5	139,8	14,3	
0	139,5			
+	125,1	139,4	14,3	
0	139,3			
	Mittel:	141,8	14,3	

der die Selbstinduktionsänderung ΔL kompensiert. Dann haben wir:

$$L + \Delta L = L + ([\mu] - 1)\frac{q}{S} L ,$$

wo $[\mu]$ die noch mit Schirmwirkung der Wirbelströme behaftete Permeabilität, q und S die Querschnitte der Eisendrähte bzw. der Spule bedeuten. Daraus und aus Gl. (1) § 2 erhalten wir:

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{\Delta C}{C} = \frac{q}{S}([\mu] - 1)$$

und

$$[\mu] = 1 + \frac{S}{q}\frac{(-\Delta C)}{C} .$$

Nach dieser Formel ist auch die Rechnung in der Tab. III ausgeführt worden.

Die Permeabilität $[\mu]$ ist kleiner als die „echte" Permeabilität in erster Linie wegen der Schirmwirkung der Wirbelströme; die von der Wirbelstromwirkung befreite Permeabilität bezeichnen wir mit „μ". Da haben wir nach Zenneck[1])

1) $$[\mu] = \frac{\text{„}\mu\text{“}}{\sqrt{\left(\frac{w'}{w}\right)^2 + \left(\frac{\nu p}{w}\right)^2}} ,$$

wo w — der statische und w' — der dynamische magnetische Widerstand, ν — die Kreisfrequenz und p — die magnetische

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 9. S. 497. 1902.

Selbstinduktion bedeuten. Nach den Kurven von Zenneck[1]), die die Größen w'/w und $\nu p/w$ in Abhängigkeit von dem Parameter

$$x = \frac{d}{2}\sqrt{\frac{\pi_n \mu'' \sigma \nu}{2}} \text{ el.-m. E.}$$

darstellen (d der Durchmesser und σ die Leitfähigkeit des Drahtes) wurde die Funktion

$$\sqrt{\left(\frac{w'}{w}\right)^2 + \left(\frac{\nu p^2}{w}\right)^2}$$

graphisch dargestellt. Damit konnte nach den gemessenen $[\mu]$-Werten die von den Wirbelströmen befreite Permeabilität „μ" durch Probieren ermittelt werden. Da wir es mit Anfangspermeabilität, die als unabhängig von kleinen Änderungen der Feldstärke betrachtet werden kann[2]), zu tun haben, trägt dieses Verfahren wohl kein Bedenken.

Im ganzen wurden zur Erforschung des Intervalls von $\lambda = 705$ m bis $\lambda = 54$ m vier Spulenpaare angewandt; die dazu bezüglichen Punkte sind in der Fig. 4 verschieden markiert worden.

§ 9. Prüfung möglicher Fehlerquellen.

1. Die mögliche Wirkung der Ungleichförmigkeit des Feldes in den Spulen wurde dadurch geprüft, daß die Eisendrähte abwechselnd in die Mitte und an der Peripherie des Spuleninneren angebracht wurden; es ergaben sich aber dabei merklich dieselben Resultate. Auch wurden in den weiter unten beschriebenen Messungen in enger Spule nahe dieselben Permeabilitätswerte erhalten.

2. Es wurde nach der § 4 angegebenen Methode die Dielektrizitätskonstante des Glases im Kompensationssystem untersucht; dabei ergab sie sich im betrachteten Wellenlängenbereiche merklich konstant.[3])

3. Obertöne, die mittels Wellenmessers mit Schleifer (also *ohne* Verstärker) beobachtet werden könnten, waren nicht vorhanden.

---

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 11. S. 1135. 1903.

2) Vgl. Lord Rayleigh, Phil. Mag. 23. S. 225. 1887; E. Gumlich und Rogowski, Ann. d. Phys. 34. S. 235. 1911.

3) Vgl. R. Jäger, Ann. d. Phys. 58. S. 409. 1917.

4. Bei der Länge der Eisendrähte von 15 cm und bei der Stärke weniger als 0,01 cm war wohl keine entmagnetisierende Wirkung der Enden zu befürchten; Drähte von 10 cm Länge ergaben dieselben Resultate, wie die längeren.

5. Um die Nullverschiebung möglichst herabzusetzen, war es erforderlich, daß die Akkumulatoren auf dem stabilen Teile der Entladungskurve arbeiteten, und daß die Röhren etwa eine Stunde vor dem Beginn der Messungen angezündet wurden; dazu waren die letzteren noch mit Baumwollkappen versehen. Jede Erschütterung, sowie jeder Luftzug waren zu vermeiden.

§ 10. Die Resultate.

Die Eisendrähte, entnommen den Drahtringen, die früher bei der Untersuchung der magnetischen Viskosität angewandt wurden, hatten eine Länge von 15 cm und wurden auf Glasstäben mit wenig Siegellack (ohne metallische Verbindung miteinander) in einer Anzahl von 4—6 angeklebt. Die drei dünnsten waren in CO_2 ausgeglüht. Die vier untersuchten Proben (aus einem Stück gezogen) sind in Tab. IV beschrieben; ihre Permeabilität für konstante Felder ist in der Fig. 3 dargestellt.

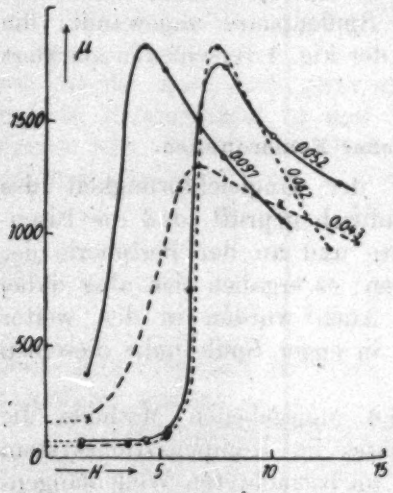


Fig. 3.

In der Tab. V — VIII sind sämtliche gemessenen und berechneten Größen zusammengestellt, mit deren Hilfe die Permeabilitäten $[\mu]$ und „μ" ermittelt wurden. Das Zennecksche Parameter $\varkappa$ ist zwecks technischer Bequemlichkeit für „μ" $= 100$ berechnet worden.

Die zufälligen wahrscheinlichen Fehler der Messungen von ΔC betragen nicht mehr als 0,3 Proz. (vgl. § 8); die Fehler bei der Bestimmung von C betragen nicht mehr als 2 Proz. Dabei verschwinden die möglichen Fehler im Kapazitätsetalon gänzlich, da in der Formel nur das Verhältnis der

Tabelle IV.

Drahtprobe	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Anzahl der Drähte	6	5	5	4
Durchmesser d mm	0,043	0,052	0,082	0,097
Querschnitt $q \cdot 10^4$ mm^2	87,1	106	264	294
Leitfähigkeit $\sigma \cdot 10^5$ el.-m. Einheiten .	6,59	6,29	6,76	7,70

Kapazitäten vorkommt. Die Fehler in den Wellenlängen sind auch von der Größe von ca. 2 Proz. Da die Fehler in der Messung der Draht- und Spulenquerschnitte verschwindend klein sind, so sind auch die $[\mu]$-Werte bis auf 2—2½ Proz. genau.

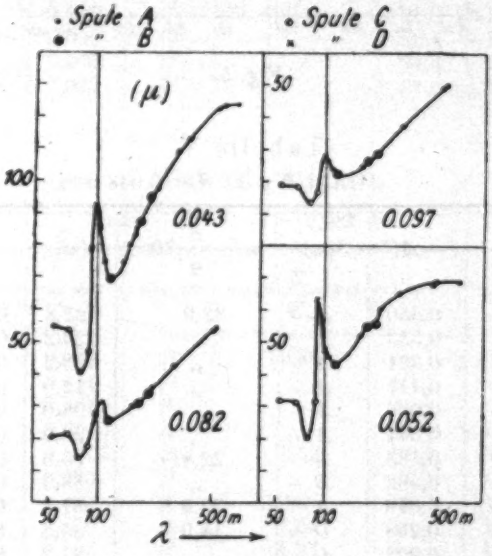


Fig. 4.

Die Kurven der Fig. 4 stellen die Abhängigkeit der Permeabilität $[\mu]$ von der Wellenlänge λ dar. Bemerkenswert ist der Verlauf von $[\mu]$ in der Nähe von $\lambda = 100$ m, wo sich ein scharfes Maximum zwischen zwei Minimis recht deutlich zeigt. Die Kurve ähnelt derjenigen des optischen Brechungsindex in der Absorptionsbande. Weiter sind die zu den Maximis gehörigen Wellenlängen nicht ganz identisch, was schwerlich

auf die Beobachtungsfehler zurückzuführen ist, da alle Drähte in einem Zuge gemessen wurden. Führt man Korrektionen auf Wirbelströme ein, so wird der anormale Verlauf noch deutlicher (vgl. Fig. 5), und die Kurven für verschiedene Draht-

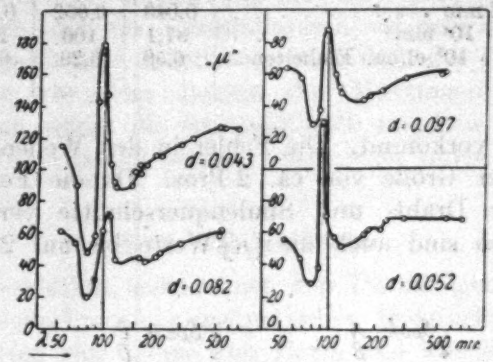


Fig. 5.

Tabelle V.

Draht Nr. 1. $d = 0{,}043$ mm.

λ	C	$-\Delta C$	Spule	$m = \frac{S}{q}\,10^{-4}$	$[\mu]$	$\varkappa$	„μ“
705	1486	0,550	*A*	32,9	122,8	0,358	125,3
550	895	0,333	*A*	„	123,2	0,405	126,5
538	863	0,321	*A*	„	123,2	0,410	126,5
349	347	0,117	*A*	„	112,0	0,508	119,0
305	265	0,086	*A*	„	108,0	0,544	117,0
227	143	0,041	*A*	„	96,0	0,631	108,0
217	320	0,133	*B*	22,81	95,6	0,646	109,0
184	214	0,082	*B*	„	88,3	0,700	103,0
170	78	0,019	*A*	32,9	81,1	0,729	95,0
170	442	0,248	*D*	14,9	85,6	0,729	103,0
157	374	0,202	*D*	„	81,2	0,756	98,0
149	335	0,162	*D*	„	74,1	0,776	89,0
120	93	0,028	*B*	22,81	69,6	0,867	89,0
120	234	0,109	*D*	14,9	70,2	0,867	90,0
118	216	0,100	*D*	„	70,2	0,874	91,0
112	199	0,098	*D*	„	74,2	0,897	104,0
105	176	0,099	*D*	„	85,0	0,928	147,0
100	162	0,098	*D*	„	92,1	0,950	178,0
91	147	0,070	*D*	„	71,8	0,955	118,0
90	571	0,131	*C*	20,0	46,8	1,00	56,5
80	456	0,090	*C*	„	40,4	1,06	48,5
67	341	0,090	*C*	„	53,7	1,15	89,5
54	229	0,061	*C*	„	54,3	1,29	115,5

Tabelle VI.

Draht Nr. 2. $d = 0{,}052$ mm.

λ	C	$-\Delta C$	Spule	$m = \frac{S}{q} 10^{-4}$	$[\mu]$	$\varkappa$	„μ“
705	1486	0,368	*A*	27,05	67,9	0,423	68,7
550	895	0,223	*A*	„	68,4	0,477	69,7
538	863	0,211	*A*	„	67,1	0,483	68,9
305	265	0,062	*A*	„	64,3	0,643	68,9
227	143	0,0315	*A*	„	60,5	0,745	66,4
217	320	0,093	*B*	18,72	55,5	0,762	60,0
184	214	0,0611	*B*	„	54,4	0,826	61,2
170	78	0,0148	*A*	27,05	52,3	0,860	59,3
120	93	0,021	*B*	18,72	43,3	1,02	51,8
112	199	0,072	*D*	12,3	45,5	1,06	57,0
100	162	0,061	*D*	„	47,9	1,12	68,0
91	135	0,070	*D*	„	63,5	1,178	134,0
90	571	0,107	*C*	16,41	31,8	1,18	37,7
80	456	0,054	*C*	„	20,4	1,25	27,0
67	341	0,063	*C*	„	31,4	1,36	42,7
54	229	0,043	*C*	„	31,8	1,53	55,8

Tabelle VII.

Draht Nr. 3. $d = 0{,}082$ mm.

λ	C	$-\Delta C$	Spule	$m = \frac{S}{q} 10^{-4}$	$[\mu]$	$\varkappa$	„μ“
550	895	0,438	*A*	10,85	54,1	0,782	59
538	863	0,414	*A*	„	53,1	0,792	58
305	265	0,104	*A*	„	42,8	1,05	52
227	143	0,0455	*A*	„	35,5	1,22	46
217	320	0,1405	*B*	7,52	34,1	1,25	44
184	214	0,085	*B*	„	30,8	1,35	41
170	78	0,021	*A*	10,85	30,3	1,41	43
120	93	0,030	*B*	7,52	25,25	1,67	42
112	199	0,102	*D*	4,97	31,3	1,73	70
100	162	0,087	*D*	„	27,6	1,83	60
90	571	0,150	*C*	6,60	18,65	1,94	31
80	456	0,097	*C*	„	13,9	2,05	19
67	341	0,106	*C*	„	21,5	2,23	53
54	229	0,068	*C*	„	20,57	2,49	60

stärken werden in ihrem Verlauf fast identisch, soweit es sich um die relative Größe der Maxima gegenüber den Werten für große λ handelt. Diese letzteren stimmen mit den Werten für schwache konstante Felder, soweit sie durch Extrapolation

Tabelle VIII.

Draht Nr. 42. $d = 0{,}097$ mm.

λ	C	$-\Delta C$	Spule	$m = \frac{S}{q} 10^{-4}$	$[\mu]$	$\varkappa$	„μ“
550	895	0,447	A	9,76	49,7	0,987	61,5
538	863	0,418	A	„	49,5	0,997	60,5
305	265	0,098	A	„	37,1	1,324	56,5
217	320	0,130	B	6,76	28,5	1,59	48,5
184	214	0,080	B	„	26,3	1,70	46,5
170	78	0,0187	A	9,76	24,4	1,77	43,5
120	93	0,028	B	6,76	21,3	2,11	47,5
120	234	0,114	D	4,38	22,3	2,11	52,0
112	199	0,100	D	„	23,1	2,18	59,0
100	162	0,097	D	„	27,2	2,32	88,0
90	571	0,148	C	5,93	16,4	2,44	37,5
80	456	0,096	C	„	13,4	2,58	28,0
67	341	0,103	C	„	18,0	2,82	58,5
54	229	0,068	C	„	18,6	3,15	74,5

aus den Kurven Fig. 3 gewonnen werden können[1]), gut überein.

§ 11. Prüfung der Resultate nach anderen Methoden.

Das Hauptresultat — die auffallende Form der Permeabilitätskurve bei $\lambda \approx 100$ m — wurde wegen seiner prinzipiellen Bedeutung nach drei verschiedenen Methoden geprüft, wobei wiederum ungedämpfte Schwingungen angewandt wurden.

A. Bei der ersten Prüfmethode wird wiederum die durch Einbringen eines Bündels Eisendrähte (20 Drähte $d = 0{,}097$ mm) in die Selbstinduktionsspule L (Fig. 6) (eine enge Spule l=15 cm, $d = 0{,}9$ cm, mit 45 Windungen Drahtlitze) bewirkte Selbstinduktionsänderung ΔL durch entsprechende Kapazitätsänderung $(-\Delta C)$ kompensiert; nur wird die Resonanz mittels des Thermoelements T und des Galvanometers G festgestellt. In der Fig. 6 bedeutet I ein Röhrengenerator, II den damit lose[2]) verbundenen Schwingungskreis mit Spule L und zwei Koppelungswindungen L'. Bedeutet nun S den Querschnitt der Spule L und q denjenigen der Eisendrähte, L und L' die

1) Wegen Mangel des Materials wurden keine direkten Messungen der Anfangspermeabilität in konstanten Feldern angestellt.

2) Um das „Ziehen“ zu vermeiden.

Selbstinduktion von Spulen L und L' und C die Kapazität des Schwingungskreises, so haben wir analog dem § 8:

$$[\mu] = 1 + \frac{(-\Delta C)}{C} \cdot \frac{L + L'}{L} \cdot \frac{S}{q} .$$

Die auf dem Diagramm Fig. 6 dargestellte Kurve, aufgenommen nach dieser Methode (für Feldstärke $H = 0{,}03$ Gauss), zeigt im allgemeinen dieselbe Form, wie die Grundkurven Fig. 4.

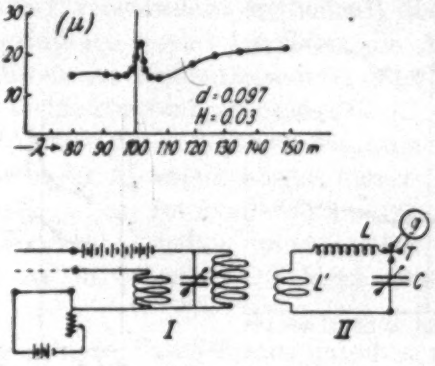


Fig. 6.

B. In der zweiten Methode wurde die Erwärmung des Eisendrahtes wie in den Messungen von Klemenčič gemessen.[1]) Im Resonanzkreis II (Fig. 7), der mit dem Röhrengenerator I gekoppelt war, befanden sich zwei gleich lange, in Serie geschaltete Drähte: aus Platin Pt ($d = 0{,}10$ mm) und aus Eisen Fe ($d = 0{,}097$ mm). Zwei Thermoelemente, T_2 und T_1, mittels Tröpfchen Wachs auf den Drähten, isoliert von diesen, befestigt, konnten abwechselnd mit dem Galvanometer verbunden werden, wodurch die Erwärmung der Drähte gemessen werden konnte. Bezeichnen wir die Ausschläge für Pt und Fe mit a_2 und a_1, so haben wir mit genügender Annäherung:

$$(1) \qquad \frac{a_1}{a_2} = A \cdot \frac{i^2 r_1}{i^2 r_2} = A \cdot \frac{w_1}{w_2} \left(0{,}997 \frac{d}{2} \sqrt{\frac{\pi \nu \mu \sigma}{2}} + 0{,}277\right),$$

wo A ein konstanter Faktor, i Stromstärke in den Drähten, r_1 und r_2 die dynamischen, w_1 und w_2 die statischen Widerstände der Fe- und Pt-Drähte bedeuten. Nun ist aber $r_2 \approx w_2$; die Messung mit Gleichstrom ergab für A w_1/w_2 den Wert 1,04.

1) I. Klemenčič, Ann. d. Phys. **50**. S. 456. 1893.

Der Verlauf von „μ" nach Gl. (1) berechnet, ist in Fig. 7 als Kurve C dargestellt, wo ein schwaches Maximum bei $\lambda = 102$ m ersichtlich ist; zum Vergleich ist noch die $[\mu]$-Kurve angegeben (C'), die mittels (1) § 8 berechnet ist. Die Schwäche des Maximums wird von uns der verhältnismäßig großen Feldstärke zugeschrieben, die, nach der gewöhnlichen Formel $H = 4i/d$ bestimmt, (i Stromstärke, d Drahtdurchmesser), etwa 10 Gauss betrug.

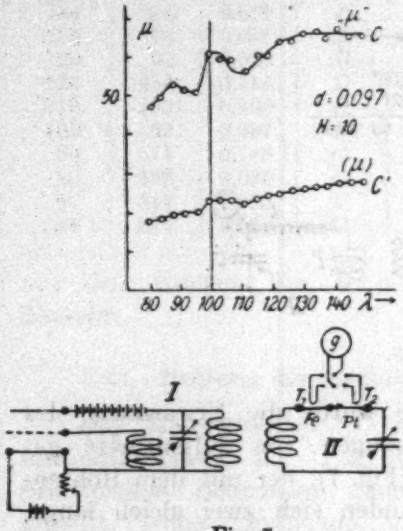


Fig. 7.

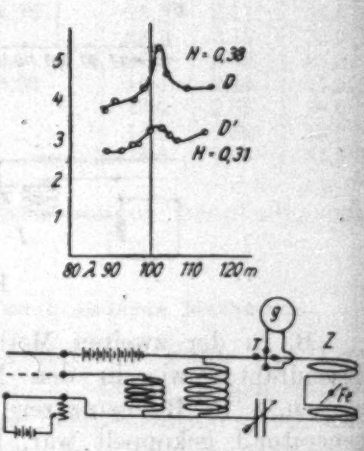


Fig. 8.

C. Bei der dritten Methode war ein System aus 10 Eisendrähten von 23 mm Länge und 0,043 mm Stärke im Wechselfelde einer Doppelspule Z (Fig. 8) auf einem Quarzfaden aufgehängt; der Spulendurchmesser betrug 33 mm, die gegenseitige Entfernung der beiden Spulenhälften (jede mit 4 Windungen) 5 mm. Es wurde mittels Spiegel (auf dem Drahtsystem befestigt) und Fernrohr die Ablenkung aus der Ruhelage des Systems (45° gegen die Spulenachse) beobachtet, die die Wechselfeldwirkung verursachte. Um die Wirkung des pulsierenden Anodenstroms auszuschließen, war die Doppelspule in den Kapazitätszweig des Röhrengenerators eingeschaltet (vgl. Fig. 8). Da der Spulenstrom mittels des Thermoelements T und des Galvanometers G gemessen und mittels Regulierung der Heizung auf einige Promille konstant

gehalten werden konnte, waren die (kleinen) Ablenkungen bei verschiedenen Wellenlängen der Größe $[\mu]$ proportional. Die erhaltenen Kurven, D und D', in der Fig. 8 für $H = 0{,}38$ bzw. 0,31 Gauss zeigen auch hier den bei anderen Methoden beobachteten Verlauf; sie sind in willkürlichem Maße angegeben.

§ 12. Schluß.

So zeigen vier verschiedene Methoden[1]) übereinstimmend, daß die Permeabilität — und besonders die Anfangspermeabilität — des Eisens im Wellenlängenintervall von $\lambda =$ ca. 300 bis $\lambda = 54$ m nicht konstant ist und daß in der Nähe von $\lambda = 100$ m der Verlauf der „μ"-Kurve demjenigen des optischen Brechungsindex in der Absorptionsbande ähnelt. Dagegen kann die Permeabilität „μ" im Intervall von $\lambda = 300$ m bis $\lambda = 705$ als merklich konstant gehalten werden. Die „Absorptionsbande" selbst ist in schwachen Feldern deutlicher, als in stärkeren.

Es erweist sich ein Parallelismus zwischen dem Verhalten des Eisens und demjenigen der Dielektrika in Wechselfeldern, das von Drude, Weichmann[2]), Iwanow[3]) und anderen untersucht wurde. Vom Standpunkt der Arkadiewschen Theorie[4]) der Eigenschwingungen von Elementarmagneten könnten die beobachteten Tatsachen durch Annahme solcher Eigenperioden von der Dauer einiger Zehnmilliontel der Sekunde gedeutet werden; dies würde auch das Phänomen der magnetischen Viskosität erklären. Doch würde eine folgerichtige Durchführung der Anschauung wahrscheinlich auf große Schwierigkeiten stoßen.

---

1) Die Grundmethode hat vor den drei übrigen den Vorzug größerer Genauigkeit und Bequemlichkeit; sie läßt sehr kleine Feldstärken zu und verlangt wenig Material (Eisen). Doch verlangt die Anordnung viel Sorgfalt. Die Prüfmethode *A* ist weniger genau und mehr zeit- und materialraubend; auch läßt sie keine allzu kleine Feldstärke zu, obwohl innerhalb gewisser Grenzen die Feldstärke leicht variiert werden kann. Diese Methode eignet sich gut für technische Zwecke. Die Methode B ist wenig genau und läßt keine schwachen Felder zu.

2) R. Weichmann, Physik. Zeitschr. **22**. S. 535. 1921.

3) K. Iwanow, Ann. d. Phys. **65**. S. 481. 1921.

4) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. **14**. S. 928. 1913; Ann. d. Phys. **65**. S. 643. 1921.

Endlich ist noch zu betonen, daß vom Standpunkt der Arkadiewschen Theorie auch die Größe „μ", obwohl befreit von Wirbelströmen, doch nur „scheinbare" Permeabilität bedeutet, da sie eine Funktion der wahren Permeabilität und der „magnetischen Leitfähigkeit" ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Anordnung zur Messung der magnetischen Permeabilität in sehr schwachen ungedämpft-oszillierenden Feldern im Wellenlängenintervall von 54—705 m ausgearbeitet.

2. Es w rden drei andere Methoden für denselben Zweck angegeben. Davon sind die zwei ersten zur quantitativen, die letztere zur qualitativen (relativen) Messung geeignet.

3. Es wurde gefunden, daß die magnetische Permeabilität im Wellenlängenintervall von etwa 300—54 m nicht konstant ist, sondern einen ziemlich verwickelten Verlauf zeigt.

4. In der Nähe der Wellenlänge $\lambda \approx 100$ m ähnelt der Verlauf der Kurve der Permeabilität demjenigen der Kurve des optischen Brechungsexponenten innerhalb der Absorptionsbande.

5. Das letztere Resultat wird durch alle vier Methoden bestätigt.

Zum Schluß sprechen wir unseren herzlichen Dank aus an den Hrn. Professor W. Arkadiew für sein reges Interesse gegenüber der vorliegenden Untersuchung, sowie auch für die Gewährung der Mittel, die von der Wissenschaftlichen Kommission der wissenschaftlich-technischen Abteilung des Obersten Volkswirtschaftsrates, von dem Moskauer Institut für Holzindustrie und dem Methodologischen Institut erhalten wurden; diesen Anstalten, sowie auch dem Moskauer Militär-Radiolaboratorium, von welchem einige Apparate erhalten wurden, sind wir auch unseren innigsten Dank schuldig.

Moskau, Physik. Inst. d. Universität, Januar 1922.

(Eingegangen 24. März 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

HARTMANN & BRAUN A.-G.
Fabrik elektrischer Messgeräte,
Frankfurt am Main.

Elektrische Mehrfarben-Schreiber

für Temperatur-, Druck-, Feuchtigkeits-,

Abgasverlust- usw. Fern-Aufzeichnung

Max Kohl A.G. Chemnitz

Physikalische Apparate

Hörsaal- und Laboratorien-Einrichtungen

Funken-Induktoren

Projektions-Apparate

Kohl's Megadiascop

Seite

[illegible] Zur statistischen Fundamentierung der che- [illegible] 481

[illegible] Gravitation und Quantentheorie. II. 545

[illegible] M. Seade und H. Simon. Bemerkung zu [illegible] in den Physikalischen Berichten über unsere [illegible] über „Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes" 551

[illegible] Carl Fromme, G.m.b.H., Wien u. Leipzig 1907

[illegible] der Gravitation,

[illegible], des Lichtes, der magnetischen und elek- [illegible] Erscheinungen aus gemeinsamer Ursache,

auf rein mechanischem, atomistischem Wege

von

Dr. Johann Sahulka

Preis zurzeit M. 120.—

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen

[illegible]ax Kohl A.G.

Chemnitz

[illegible]ikalische Apparate

Technische Modelle

Hörsaal- und Laboratorien-Möbel

Funken-Induktoren

[illegible]ktions - Apparate

Nr. [illegible]. Vorlesungs-Drehspul-Spiegel-Galvanometer.

1922. № 14.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68.

1. *Zur statistischen Fundamentierung der chemischen Thermodynamik;*

von W. Schottky.

Inhaltsverzeichnis: Einleitung S. 481—486. — Übersicht S. 486—495. — § 1. Bestimmung chemischer Arbeiten durch thermische Messungen. Elimination der isothermen reversiblen chemischen Prozesse durch theoretische Aussagen über chemische Prozesse bei $T = 0$. Das Nernstsche Theorem und seine Grenzen. S. 495—505. — § 2. Eingreifen der Statistik. Die allgemeinen Aufgaben und Ansprüche der chemischen Statistik. Das „Wiederfinden" chemisch veränderter Systeme im Phasenraum. Statistik unvollkommener Gleichgewichte. Die „formale" und „technische" Entropie. S. 505—516. — § 3. Vertauschbarkeit gleicher Teilchen. Der „reduzierte Phasenraum". Reaktionshemmungen und Wände. „Zu kurze Beobachtungszeiten". Spaltung des Entropieausdruckes. S. 517—535. — § 4. Schwankungen der Teilchenzahlen. — Zerlegung der Phasenintegrale. S. 535—564.

Die Versuche, das Nernstsche Theorem aus Elementarannahmen über die möglichen Bewegungen der atomistischen Bestandteile eines Systems (Quantenbedingungen) mit Hilfe statistischer Methoden abzuleiten, und auf Gebieten, in denen es nicht ausreicht, durch quantitative Aussagen zu ergänzen (chemische Konstanten der Gase), haben die Wirkung oder Nebenwirkung gehabt, daß ein Gebiet der Statistik, das bis etwa 1912 wenig beachtet und behandelt worden ist, in neuerer Zeit eine ständig wachsende Bedeutung gewinnt, und, besonders für den Physikochemiker, fast in den Vordergrund des Interesses tritt: die Statistik der Systeme mit „chemischen" Variabeln, d. h. solcher Systeme, in denen nicht nur Änderungen von Volumen (Druck), Temperatur (Gesamtenergie), etwaiger Oberflächen oder Oberflächenspannungen usw. betrachtet werden, sondern auch eine Änderung der Zahl und Art der in den Systemen vorhandenen Elementarbestandteile.

Daß es sich bei dieser „chemischen Statistik" um einen Komplex von Fragen handelt, die, mag man nun von klassischen

oder quantentheoretischen Betrachtungen ausgehen, auf alle Fälle ein selbständiges Interesse beanspruchen, eine selbständige Lösung fordern, ist allerdings erst allmählich im Verlauf dieser Untersuchungen klar geworden, und zwar durch die öfters wiederkehrende Beobachtung, daß eine zu einem speziellen Zweck angestellte Überlegung (Ableitung chemischer Konstanten von idealen Gasen) sich vor die Aufgabe gestellt sah, in der gründlichsten Weise zu Fragen Stellung zu nehmen, die im Resultat selbst gar keine Rolle zu spielen scheinen. Ich erinnere hier z. B. an die schöne Arbeit von H. Tetrode aus dem Jahr 1915[1]) über die Entropiekonstante der Gase, die sich in Wirklichkeit hauptsächlich mit der Frage beschäftigt, welche Rolle die Vertauschbarkeit gleicher Teilchen in verschiedenen Phasen für die statistische Berechnung der Entropie spielt.

Die Wiederholung solcher Erfahrungen — auch der Verfasser ist einen ähnlichen Weg gegangen — hat dann endlich in neuester Zeit dazu geführt, daß man den bisher nur nebenbei behandelten Grundproblemen der chemischen Statistik eine selbständige Bedeutung zuzuschreiben und sie in der ihnen gebührenden umfassenden Weise in Angriff zu nehmen begann. An erster Stelle ist hier wohl eine bekannte Arbeit von P. Ehrenfest und V. Trkal zu nennen[2]), die zwar auch die Berechnung chemischer Konstanten zum Ziel hat, jedoch auf einer vollständigen statistischen Erfassung und Formulierung des Problems (Gasgleichgewichte) beruht, und, wohl zum erstenmal, einen gemeinsamen Phasenraum (γ-Raum) einführt, in dem die chemischen Moleküle *vor* und *nach* der Umsetzung abgebildet werden können, nämlich den γ-Raum der reagierenden *Atome*.

Immerhin handelt es sich aber auch bei dieser grundlegenden Arbeit noch um die spezielle Einkleidung weit allgemeinerer chemisch-statistischer Probleme. Die Frage der Ver-

1) H. Tetrode, Proc. Amsterdam **17**. S. 1167. 1915.

2) P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ableitung des Dissoziationsgleichgewichts aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten. Ann. d. Phys. **65**. S. 609—628. 1921; vorher etwas ausführlicher in den Proc. Amsterdam **23**. S. 162. 1620 (zitiert Ehrenfest u. Trkal a. a. O.).

tauschbarkeit gleicher Teilchen ist ja eine solche, die keineswegs auf Gase, und noch dazu auf ideale Gase beschränkt ist, sondern in Lösungen, festen Körpern usw. die gleiche Rolle spielt. Daß es sich hier um eine noch strittige Grundfrage der Statistik von Systemen mit gleichen Teilchen handelt, die nicht an die Ehrenfestschen Voraussetzungen gebunden ist, geht schon aus der Stellungnahme M. Plancks zu der genannten Arbeit hervor[1]); in einer Erwiderung auf gewisse Bemerkungen der Verfasser werden von Planck ausschließlich ganz allgemeine Fragen erörtert, wie die nach der zweckmäßigsten Formulierung der Boltzmannschen Gleichung, nach dem „Absolutwert der Entropie", nach der „physikalischen Identität" zweier Zustände und ähnlichem. An einer Stelle besteht übrigens sogar eine ganz offenbare Diskrepanz zwischen dem Ehrenfestschen und dem „gewöhnlichen" Ausdruck für die Entropie in Abhängigkeit von der Teilchenzahl: bei Ehrenfest und Trkal ist die Entropie eines homogenen einatomigen Gases nicht von der Teilchenzahl abhängig[2]), während bei Planck die gewöhnliche thermodynamische Formel durch die Einführung der Voraussetzung erhalten wird, daß man „physikalisch identische" Zustände statistisch nur einmal in Rechnung bringen dürfe.

Hier scheinen also offenbar ganz tiefe und allgemeine Probleme der chemischen Statistik noch nicht vollkommen geklärt, Probleme, die auch mit der gelegentlich von Ehrenfest und Trkal aufgeworfenen Frage zusammenhängen, welchen Sinn man einer Entropiezunahme beilegen könne, welche nicht durch *physikalische* Veränderungen, sondern durch Veränderungen der *Teilchenzahlen* eines Systems hervorgerufen werden. Zu dieser Fragestellung, die natürlich die fundamentale Fragestellung der chemischen Statistik ist, hat man also offenbar bisher noch keine eindeutige Stellungnahme gefunden, und es wird sich später zeigen, daß sogar vom rein thermodynamischen Standpunkt hier noch von einer Ergänzung der bisherigen Voraussetzungen die Rede sein kann.

---

1) M. Planck, Absolute Entropie und chemische Konstante. Ann. d. Phys. 66. S. 365—372. 1921.

2) P. Ehrenfest u. V. Trkal, a. a. O. Gl. (62) S. 627.

Von den weiteren Spezialvoraussetzungen der Ehrenfest- und Trkalschen Betrachtung möchten wir auf die Einführung nur „vollerregter" oder „unerregter Freiheitsgrade" der Moleküle kein besonderes Gewicht legen, dagegen auf die Einschränkung aufmerksam machen, die in der Annahme liegt, daß *die Atome im Phasenraum (γ-Raum) durch je 3 Koordinaten und Impulse in ihrem statistischen Verhalten eindeutig festgelegt werden können.*

Hiermit kommen wir zu dem Punkte, der, historisch, der Ausgang der vorliegenden Untersuchung gewesen ist. Im Jahre 1920 habe ich in dieser Zeitschrift eine Untersuchung über die „Thermodynamik der seltenen Zustände im Dampfraum" begonnen[1]), in der bei dem Versuch, die verschiedenen Quantenstufen eines Atoms oder Moleküls im Gasraum als selbständige Gassorten aufzufassen und ihre chemischen Konstanzen festzulegen, gewisse in Anmerkungen behandelte Schwierigkeiten auftauchten, die sich auf die Berücksichtigung eines möglicherweise von 1 verschiedenen „Quantengewichtes" dieser verschiedenen Energiestufen der Moleküle und auch der Atome bezogen. Und zwar konnte man nicht von vornherein sagen, daß derartige von 1 verschiedene Quantengewichte, die auch auf die chemische Konstante dieser Gase einen Einfluß haben, nur auf die höheren Quantenstufen beschränkt seien; vielmehr war bei Gasmolekülen mit einer Nullrotation oder bei Atomen mit umlaufenden Elektronen vom statistischen Standpunkte aus auch im untersten Quantenzustand wenigstens ein „doppelter Umlaufsinn", der das Gewicht 2 bedingen würde, wahrscheinlich.

Zwei weitere Notizen („Dynamisches Quantengewicht, Nernstsches Theorem und Gibbssches Paradoxon", Physik. Zeitschr. S. 1—13, 1921 und „Dynamisches Quantengewicht, Molekülsymmetrie und Ferromagnetismus", Physik. Zeitschr. S. 9—13, 1922)[2]) behandelten dieselbe Frage in zunächst sehr kursorischer und allgemein orientierender Weise; hierbei wurde, wenn auch unausgesprochen, auf einen Phasenraum (zunächst einen Ehrenfestschen „μ-Raum") Bezug genommen, in dem nicht mehr die Koordinaten der einzelnen Atome, sondern die ihrer kleinsten unveränderlichen Bestandteile (Kerne und Elek-

1) Ann. d. Phys. 62. S. 113—155, 1920.

2) Im folgenden notiert als „Quantengewichte" I und II.

tronen) die Dimensionen des Phasenraumes bestimmen, und zwar stand dabei die Frage nach dem Quantengewicht der Gasmolekeln und der festen Körper gesondert zur Diskussion, es wurde also stillschweigend angenommen, daß „Quantengewichte" und, damit im Zusammenhang, „Entropiekonstanten" verschiedener Phasen an und für sich, ohne Rücksicht auf das Gleichgewicht verschiedener Phasen oder Zustände untereinander, eine gewisse Bedeutung besitzen.

Hier tritt also die Frage nach der Relativ- oder Absolutauffassung der Boltzmannschen Gleichung in enger Verbindung mit den statistischen Parallelfragen zum Nernstschen Theorem in der Weise auf, daß jede befriedigende Lösung und Begründung von vornherein ausgeschlossen wird, wenn man die Atome als tote unveränderliche Massenpunkte ansieht. Mit dem Moment, wo der Gedanke an ein „Quantengewicht 2" der Atome mit umlaufenden Elektronen in der chemischen Statistik aufgetaucht ist, ist es unmöglich geworden, den Atomphasenraum als letztes Bezugssystem beizubehalten, da hierdurch die Beantwortung gewisser Fragen von vornherein ausgeschlossen ist, und zwar von Fragen, die sich nicht nur auf das Dissoziationsgleichgewicht zwischen den Atomen und ihren Bestandteilen beziehen, sondern auch auf das Gleichgewicht zwischen Atomen und Molekülen, zwischen den Gasatomen und ihrem Kondensat usw.

Man wird aus dem Gesagten erkennen, daß hier eine Reihe von Aufgaben vorliegt, bei denen eine deutliche Fragestellung fürst erste fast noch wichtiger ist als ihre Lösung; denn ein Hinweggehen über tatsächlich offene Fragen kann zwar am Anfang einer neuen Entwicklung mitunter berechtigt und vorteilhaft sein, wird jedoch zu einer gefährlichen Quelle für Weitschweifigkeiten und Mißverständnisse aller Art, sobald man sich auf dem neuen Boden etwas weiter vorgewagt hat. Ich habe mir deshalb vorgenommen, soweit ich an meinem Teil dazu beitragen kann, für die Behandlung aller dieser Fragen zunächst nach einer wenigstens notdürftig haltbaren Basis zu suchen, indem ich, ohne noch auf Spezialresultate einzugehen, die allgemeinen Voraussetzungen einer modernen chemischen Statistik prüfe und zu entwickeln suche. Durch diese Arbeit werde ich zwar an einer direkten Fortsetzung meiner „Thermo-

dynamik der seltenen Zustände" gehindert, soweit es sich hierbei um die Erzielung praktischer Ergebnisse in bezug auf das Gleichgewicht geladener Teilchen untereinander und mit ihrem Kondensat, um die Frage nach der Zahl der im thermischen Gleichgewicht vorhandenen leuchtenden Teilchen und um alle die Probleme der Selbstbestimmung der elektrischen Ladungsverteilung und der elektrischen Erscheinungen an den Oberflächen fester Körper handelt, die ich unter diesem Titel behandeln wollte. Doch erscheint mir in der Tat die Klärung jener prinzipiellen Fragen zurzeit dringender als diese Spezialuntersuchungen, zumal da ich sehe, daß vieles, was sich ohne ganz exakte Stellungnahme zu den prinzipiellen Fragen hierüber sagen läßt, von anderer Seite in erfreulicher Weise in Angriff genommen und durchgeführt worden ist. Ich erwähne hier besonders die Arbeiten von M. N. Saha (zusammengefaßt Zeitschr. f. Phys. 6, S. 40—55, 1921), die mit ihren astrophysikalischen Anwendungen übrigens meiner Feststellung entsprechen, daß die „Seltenheit" der optisch angeregten und ionisierten Zustände etwas durchaus Relatives, nur durch die niedrige Temperatur unseres Planeten Bedingtes ist.

Ich hoffe, auch meinerseits später, wenn auch nur mit irdischen Aspekten, auf diese Fragen zurückkommen zu können; in der vorliegenden Arbeit kann es sich jedoch höchstens um eine indirekte Förderung solcher Aufgaben handeln, wie auf der anderen Seite die Anwendung der Resultate dieser Arbeit sich nicht auf das umschriebene Spezialgebiet beschränken würde.

Von der nunmehr folgenden kurzen Übersicht sei noch vorweg bemerkt, daß auch die Gedankengänge bereits angedeutet werden sollen, die in einem zweiten, bisher noch ungeschriebenen Teile dieser Abhandlung die begonnene Untersuchung bis zu dem gewünschten Ziel fortführen sollen.

Übersicht.

§ 1 dient dem Zwecke, die Einführung statistischer Betrachtungen — zunächst Hilfsbetrachtungen — in die moderne Chemie und chemische Thermodynamik zu begründen. Es wird die Aufgabe der chemischen Thermodynamik formuliert und in Verallgemeinerung bekannter Gedankengänge von Nernst gezeigt,

daß rein thermische Messungen an den chemisch unveränderten Systemen zur Herbeischaffung aller notwendigen Daten im allgemeinen Falle *nicht* ausreichen. Was zur Vervollständigung des Schemas fehlt, ist die thermodynamische Untersuchung *einer* reversiblen *chemischen Umsetzung* bei irgendeiner konstanten Temperatur. Läßt sich diese, wie häufig der Fall, nicht experimentell durchführen, so müssen Theoreme oder theoretisch abgeleitete Gesetze an ihre Stelle treten, und diese Rolle hat, insbesondere für Prozesse beim absoluten Nullpunkt, bisher das Nernstsche Theorem gespielt. Bei der Beurteilung dieses Theorems wird eine Auslegung im „wörtlichen" und im „praktisch anwendbaren" Sinne unterschieden und auf die Grenzen hingewiesen, die dem Theorem im letzteren, für die Praxis allein in Betracht kommenden Sinne gezogen sind. Die Aufgabe, diese Grenzen zu erkennen und das Nernstsche Theorem außerhalb dieser Grenzen durch andersartige Aussagen zu ergänzen, fällt der Statistik und Quantentheorie zu. Damit tritt die chemische Statistik, durch eine praktische Aufgabe legitimiert, der chemischen Thermodynamik zur Seite.

§ 2. Es wird die Aufgabe und Methode der statistischen Mechanik zunächst allgemein formuliert und auf die bisherigen Leistungen auf „physikalischem" Gebiet hingewiesen. Als erster und wichtigster Grund, der einer entsprechenden Entwicklung der „chemischen Statistik" bisher im Wege gestanden hat, wird das Fehlen eines „allgemeinen Phasenraumes" angesehen, in dem sich das chemische System nach jeder Veränderung „wiederfinden" läßt. Ein solcher Phasenraum ist nach den neueren Anschauungen vom Aufbau der Materie gegeben durch ein aus den Koordinaten und Impulsen aller Atomkerne und Elektronen des Gesamtsystems gebildeten Phasenraum (ausschließlich der Kernelektronen), den sogenannten „Kernphasenraum". — Die zweite der chemischen Statistik eigentümliche Schwierigkeit, auf die nach einem Exkurs über die statistische Berechnung chemischer Konstanten eingegangen wird, besteht in der Notwendigkeit, in dem zugrunde gelegten „allgemeinen Phasenraum" auch solche Zustände statistisch zu erfassen, die nicht, wie die meisten „physikalischen" Systeme, einem „vollkommenen Gleichgewicht" entsprechen, sondern ein unvollständiges Gleichgewicht voraussetzen. Denn auf andere Weise lassen

sich chemische Veränderungen innerhalb ein und desselben Phasenraums überhaupt nicht statistisch erfassen. Es wird zu diesem Zwecke die aus der physikalischen Statistik bereits geläufige Annahme eingeführt, daß bei gegebenen äußeren Bedingungen für jedes System noch eine unendliche Folge von inneren Spezialzuständen möglich ist, die durch gewisse Werte von makroskopischen inneren Variabeln definiert werden und deren Entropie usw. durch das Boltzmannsche Prinzip oder einen äquivalenten statistischen Ansatz bestimmt wird. Spezialfragen zu diesem Thema, wie die nach der statistischen Behandlung von Systemen mit verschiedener Energie, nach den „speziellsten Zuständen", in denen noch von einer Wahrscheinlichkeit und einer Entropie gesprochen werden kann, schließen sich an; auf Grund der gewonnenen Orientierung wird eine Unterscheidung eingeführt zwischen einer „formalen" und „technischen" Entropiedefinition, als Vorbereitung der Gedankengänge des nächsten Paragraphen.

§ 3. In Systemen mit vielen gleichen Bestandteilen (im „Kernphasenraum" handelt es sich hierbei ausschließlich um Elektronen und Atomkerne) tritt noch eine dritte der chemischen Statistik eigentümliche Schwierigkeit auf, die mit der Vertauschbarkeit gleicher Teilchen zusammenhängt; eine unvorsichtige Anwendung des Boltzmannschen Prinzips oder der entsprechenden statistischen Ansätze für die Entropie führt hier zu falschen Resultaten.

Es wird der allgemeine Phasenraum des Systems (speziell der Kernphasenraum) betrachtet und davon ausgegangen, daß dieser Raum aus einer sehr großen Anzahl von „Kammern" besteht, derart, daß man aus einer einzigen Kammer des Phasenraumes in den entsprechenden Punkt jeder anderen Kammer dadurch gelangen kann, daß man gleiche Elementarbestandteile des Systems ihre Rolle vertauschen läßt. Eine einzelne, im übrigen beliebige solche Kammer wird als „reduzierter Phasenraum" bezeichnet. Es werden nun zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall wird angenommen, daß alle möglichen Vertauschungen gleicher Teilchen im System innerhalb der Meßzeiten tatsächlich stattfinden, so daß alle Kammern des Phasenraumes in derselben Weise durch die Bildpunkte des Systems ausgefüllt werden. Es wird dann mit einem mög-

lichst allgemeinen Ansatz für die Entropie und freie Energie gezeigt, daß die auf den Gesamtphasenraum bezüglichen Werte dieser Größen mit dem für den reduzierten Phasenraum berechneten in einer einfachen und allgemeinen Beziehung stehen. Auf diese Weise erhält man, wie schon Ehrenfest im Spezialfall des Atomphasenraums und der Gasgleichgewichte gezeigt hat, bis auf Glieder, die bei allen chemischen Veränderungen des Systems konstant bleiben, die aus der Thermodynamik bekannten Ausdrücke für die Entropie, insbesondere im klassischen Fall des einatomigen Gases.

In Wirklichkeit werden die Voraussetzungen dieses ersten Falles fast nie erfüllt sein; passive Widerstände oder Wände werden den Austausch von gleichen Teilchen auf ganz bestimmte Gruppen unter den Kammern des Phasenraumes beschränken. Es kann nun gezeigt werden, daß hierbei in besonderen Fällen, z. B. bei einem anfänglich durch eine Wand in zwei Teile getrennten homogenen Gase, bei dem die in verschiedenen Abteilungen befindlichen Teilchen auch nach der Vermischung unterschieden werden, ein formaler Entropieausdruck existiert, der die verschiedene Ausfüllung der Kammern des Phasenraumes durch entsprechende makroskopische Änderungen seines Größe bewertet, ohne daß dieser Änderung der formalen Entropie ein technisches Äquivalent entspräche. Da gerade in solchen Fällen eine Beseitigung des Widerspruches zwischen dem Boltzmannschen Prinzip und der Erfahrung nicht durch den Hinweis möglich ist, daß eine Entropiedefinition, die die verschiedene Ausfüllung der Kammern des Phasenraumes als verschiedene Zustände bewertet, „zu speziell" ist, um überhaupt zu einem Ausdruck mit formalen Entropieeigenschaften zu führen, wird die Lösung dieses bekannten Paradoxons auf einem anderen Wege gesucht: es wird die tatsächliche Änderung der Verteilung im γ-Raum bei Änderung der Vertauschbarkeiten gleicher Teilchen untersucht und gefunden, daß diese in allen strittigen Fällen von der genauen Art und Geschwindigkeit der Veränderungen in viel höherem Grade abhängig ist als die Änderungen innerhalb des reduzierten Phasenraumes, so daß beispielsweise bei Vermischung gleicher Teilchen durch einfache Selbstdiffusion, ohne Zuhilfenahme semipermeabler Wände, keineswegs in den Zwischenzuständen

diejenige Raumerfüllung des Phasenraumes vorhanden ist, die nach dem Boltzmannschen Prinzip zu einer den (hypothetischen) Diffusionsarbeiten entsprechenden Entropieänderung gehören würde. Es gewinnt deshalb die Zerlegbarkeit des ganzen Phasenraumintegrals in zwei Teile Bedeutung, von denen eins sich nur auf den reduzierten Zustandsraum bezieht und durch makroskopische Änderungen des Systems eindeutig bestimmt ist, während das zweite die (variablen) Vertauschbarkeitsfaktoren gleicher Teilchen enthält und von Umständen abhängt, auf die man bei gewöhnlichen thermodynamischen Prozessen überhaupt nicht zu achten pflegt. Da nun zugleich die mittlere Energie in allen Kammern des Phasenraumes die gleiche ist, und etwaige Arbeiten, die der Änderung dieses zweiten Gliedes entsprechen, doch nicht technisch nutzbar gemacht werden können, besteht zwischen dem reduzierten Zustandsintegral und der mittleren Energie sowie den technisch zugänglichen Arbeiten *für sich* die Entropiebeziehung, und es ist demnach die „technische" Entropie durch ein *reduziertes* Zustandsintegral zu definieren.

Zum Schluß wird noch darauf hingewiesen, daß die Frage nach der Vertauschbarkeit gleicher Teilchen keineswegs der Statistik eigentümlich ist, sondern auch in der chemischen *Thermodynamik* eine Rolle spielt, und durch eine Zusatzannahme über die Vorgänge bei der Trennung oder Vereinigung gleichartiger Systeme geklärt werden muß.

§ 4. Auch durch die Feststellung, daß sich die chemische Statistik auf die Betrachtung der reduzierten Phasenräume zu beschränken hat, sind noch nicht alle Schwierigkeiten gelöst, die der statistischen Bewertung von partiell durch Wände und passive Widerstände in ihren Austauschmöglichkeiten gehemmten Systemen innerhalb eines gemeinsamen Phasenraumes im Wege stehen. Es bleiben noch die Schwankungen der Teilchen*zahlen* in verschiedenen räumlichen oder chemischen Teilgebieten des Gesamtsystems zu betrachten, die durch Hemmungen entweder verändert oder überhaupt verhindert werden. Hier läßt sich nun zeigen, daß die bekannten statistischen Ausdrücke für die Entropie usw. bei Systemen mit vielen gleichen Teilchen in erster Annäherung unabhängig von der Zulassung oder Verhinderung derartiger Schwankungen sind. (Allerdings in 2. Annäherung, die eben die Größe dieser Teilchenzahlschwankungen

zu berechnen hätte, schon nicht mehr.) Es wird daraus und aus den Überlegungen des vorhergehenden Abschnittes gefolgert, daß bei den Rechnungen erster Ordnung, insbesondere bei der Berechnung chemischer Arbeiten und Wärmeeffekte, eine den Methoden der chemischen Thermodynamik entsprechende Zerlegung der thermodynamischen Funktionen in verschiedene Summanden möglich ist, von denen sich jede nur auf *eine* (makroskopische) Phase des Gesamtsystems bezieht. Hiermit schließen die Untersuchungen des vorliegenden ersten Teiles.

Der zweite Teil, dessen Gedankengänge nunmehr noch kurz entwickelt werden sollen, und der bis zur statistischen Berechnung chemischer Arbeiten, chemischer Konstanten, hinführen soll, baut sich unmittelbar auf dem Schlußresultat des ersten auf. Nachdem es durch teils notwendige, teils erlaubte Vereinfachungen gelungen ist, die Aufgabe der chemischen Statistik, trotz der Benutzung eines allen Makrophasen gemeinsamen Phasenraumes (γ-Raumes), in Teilaufgaben zu zerlegen, von denen sich jede nur auf eine einzelne Makrophase bezieht, liegt es nahe, für die statistischen Ausdrücke der thermodynamischen Funktionen der einzelnen Makrophasen nach Regeln zu suchen, die eine Absolutbestimmung dieser Ausdrücke, ohne Rücksicht auf die übrigen Makrophasen des betreffenden Gesamtsystems, ermöglichen, derart, daß, wenn man beliebige derartige Makrophasen zu einem Gesamtsystem vereinigt, die Arbeits- und Wärmeeffekte aus den Differenzen der „absoluten" statistischen Entropiewerte usw. richtig berechnet werden.

Es ergibt sich, daß dies infolge der eingeführten Vereinfachungen (insbesondere der ausschließlichen Bezugnahme auf die *reduzierten* Phasenräume) in der Tat möglich ist, aber noch auf unendlich mannigfaltige Weise; es kann z. B. nicht nur jede Teilchen*art*, sondern jedes individuelle Teilchen, das aus einer Makrophase in die andere übergeht, noch eine ganz beliebige individuelle Konstante sowohl für die Energie als für die Entropie der Teilsysteme, zwischen denen es wandert, „mitführen". Nur dürfen keine Glieder auftreten, die sich auf zwei Makrophasen gleichzeitig beziehen. Jede Festsetzung über die „Absolutwerte" von Energie und Entropie, die dieser Bedingung genügt, ist eine erlaubte und führt zu richtigen Werten

der Arbeits- und Wärmeeffekte; zu bevorzugen sind natürlich diejenigen Festsetzungen, bei denen diese individuellen Konstanten für gleiche Teilchen gleich und überhaupt möglichst einfach gewählt sind.

Die Energiekonstanten der einzelnen Teilchen werden, in erlaubter und zweckmäßiger Weise, am einfachsten dadurch festgelegt, daß im Zustande völliger „Dissipation" der Bestandteile einer ganz beliebig zusammengesetzten Makrophase die Energie gleich 0 angenommen wird. (Die Betrachtung von Energien, die nicht durch die Wechselwirkung der Teilchen aufeinander, sondern durch ein äußeres, z. B. elektrisches Feld auf diese hervorgerufen werden, bedingt hierbei noch besondere Festsetzungen.)

Für die „absolute" Bestimmung der *Entropie*konstanten ist jedoch durch diese Festsetzung noch nichts gewonnen, und vom nichtstatistischen Standpunkt bietet sich anscheinend überhaupt keine Handhabe zur Festlegung der Entropiekonstanten. Es ist deshalb nicht nur erlaubt, sondern geradezu geboten, die Wahl der Entropiekonstanten der *statistischen* Berechnung der Entropiefunktion anzupassen, was, unter Zugrundelegung einer sehr allgemeinen Form der statistischen Entropiefunktion [1]), einer Bestimmung über die Maßzahlen, in denen die Größe des Phasenraumes (γ-Raumes) gemessen wird, gleichkommt. Als zweckmäßigste Maßeinheit ergibt sich hierbei, noch ganz abgesehen von quantentheoretischen Gesichtspunkten, für einen Phasenraum mit n Elementarteilchen ein vieldimensionaler „Einheitswürfel" von der Größe h^{3n}, wobei h eine beliebige universelle Konstante sein könnte, jedoch aus quantentheoretischen Gründen zweckmäßig gleich dem Planckschen Wirkungsqantum gewählt wird. Auf Grund dieser Festsetzung, die sowohl für die verschiedenen voneinander unabhängigen Teile eines Gesamtsystems wie für das Gesamtsystem selbst einen „Absolutwert", der Entropie eindeutig festlegt, ist es möglich, gewissen Aussagen über den „Absolutwert der Entropie" einen physikalischen Sinn beizulegen, insbesondere bekommt die Plancksche Annahme der Entropie Null beim absoluten Nullpunkt dann eine physikalische Bedeutung. Auch die etwas allgemeineren statistischen Aussagen der Quanten-

1) Vgl. S. 519.

theorie lassen sich auf diese Weise besonders einfach formulieren, wie die Voraussetzung der Einteilung des γ-Raumes in gleichgroße „Phasenzellen", und damit im Zusammenhang, die Ganzzahligkeit der „Quantengewichte". Kurz, es ist auf diese Weise gewissermaßen ein absolutes Bezugssystem für jede statistische Berechnung thermodynamischer Funktionen sowohl auf klassischer wie auf quantentheoretischer Grundlage festgelegt, und zwar ein Bezugssystem, das auch bei Änderung der Teilchenzahlen des Systems die Größe der hinzukommenden Konstanten eindeutig festlegt.

Eine besondere Rolle in der Theorie der chemischen Umsetzungen spielen nun diejenigen Systeme (oder Teilsysteme), in denen Energie und Entropie gleichzeitig Null sind. Jeder Prozeß, bei dem sich die Teilchenzahl eines Systems verändert, und mit dem entsprechend der eingeführten Absolutdefinition von Energie und Entropie eine bestimmte Änderung der Entropie und Energie dieses Systems verbunden ist, läßt sich nämlich auch deuten als chemische Umsetzung zwischen dem betrachteten System und einem derartigen Nullsystem. Wäre nun ein solches Nullsystem tatsächlich realisierbar, so wäre durch diese Deutung für die Änderungen der eingeführten Absolutwerte von Entropie (oder freier Energie) und Totalenergie eines Systems eine Deutung als Wärme- oder Arbeitseffekt bei einem bestimmten thermodynamischen Prozeß geschaffen. Aber auch wenn das Nullsystem tatsächlich *nicht* realisierbar ist — und es ist deshalb nicht realisierbar, weil der Dissipationszustand nur bei Zufuhr sehr großer Energiemengen zu dem System, also jedenfalls nicht beim absoluten Nullpunkt zu erreichen ist —, auch dann ist eine solche Deutung der durch Teilchenzahlenänderung bedingten Energie- und Entropiedifferenzen eines einzigen Systems aus methodischen Gründen zweckmäßig. In Weiterverfolgung dieser Gedankengänge kommt man leicht dazu, der Änderung der freien Energie mit der Teilchenzahl, d. h. dem bekannten thermodynamischen Potential μ, eine bestimmte Arbeitsbedeutung zuzuschreiben, und auf diese Weise die bekannte Parallele mit den *physikalischen* „Arbeitskoeffizienten" (z. B. dem Druck) anschaulich zu deuten. Physikalische und chemische Gleichgewichtsbedingungen werden dadurch in engste Beziehung zueinander gesetzt und

eine von der Einführung spezieller unabhängiger Variabler (z. B. Volumen oder Druck) unabhängige Deutung der chemischen Gleichgewichtsbedingungen ermöglicht.

Nun zurück zum Hauptgedankengang. Gelingt es, in einem aus verschiedenen Makrophasen zusammengesetzten System die thermodynamischen Funktionen der einzelnen Phasen auf ein absolutes Bezugssystem zu beziehen, so ergibt sich leicht, daß man alle reversiblen Arbeits- und Wärmeeffekte bei chemischen Umsetzungen zwischen den Phasen[1]) additiv aus Einzelgliedern zusammensetzen kann, die sich nur auf je eine einzige Phase beziehen. Dasselbe gilt von den chemischen Konstanten, ihre Berechnung ist in etwas allgemeiner Weise als durch das Nernstsche Theorem auf die Berechnung der Entropiekonstanten der einzelnen Phasen zurückgeführt.

Das kann nun an den verschiedenen bekannten Fällen exemplifiziert werden und rechtfertigt unter anderem die vom Verfasser früher[2]) benutzte Zusammensetzung der Dampfdruckkonstante aus zwei Gliedern, die nur die Quantengewichte entweder des Gases oder des Kondensats enthalten. Vielleicht gelingt auch auf diesem Wege nicht nur eine reinlichere Ableitung und Bestätigung der bisherigen Resultate über die chemischen Konstanten, insbesondere der idealen Gase, sondern auch eine einigermaßen befriedigende Ableitung des Einflusses der inneratomistischen Bewegungen auf die Quantengewichte und chemischen Konstanten. Auf alle Fälle aber sind die noch zu lösenden Aufgaben jetzt sehr vereinfacht; es ist nunmehr möglich, chemische Gleichgewichtsbedingungen und Ausdrücke für chemische Arbeiten aufzustellen, in denen nicht nur alle auftretenden Funktionen und Konstanten einen eindeutigen physikalischen Sinn haben, sondern auch, soweit sie nicht experimentell bestimmt werden können, mit den entsprechenden theoretischen Aufgaben in den einfachsten Zusammenhang ge-

1) Unter Phasen sind hier nicht nur räumlich getrennte verschiedenartig konstituierte Teile eines materiellen Systems zu verstehen, sondern auch z. B. die verschiedenen Molekülsorten in einem idealen Gas; allgemein jede Gruppierung der Bestandteile des Totalsystems, der eine Zerlegung der thermodynamischen Funktionen in additive Teilglieder entspricht.

2) „Quantengewichte" I.

bracht sind. U. a. ist damit auch für die „Thermodynamik der seltenen Zustände im Dampfraum“ die Basis geschaffen, die den weiteren Ausbau der Theorie auf Grund klarer Definitionen und Voraussetzungen ermöglicht.

§ 1. Bestimmung chemischer Arbeiten durch thermische Messungen. Elimination der isothermen reversiblen chemischen Prozesse durch theoretische Aussagen über chemische Prozesse bei $T = 0$. Das Nernstsche Theorem und seine praktischen Grenzen.

Gegeben sei eine Anzahl materieller Systeme, jedes für sich im thermischen Gleichgewicht, die in sich oder miteinander chemisch reagieren können, derart, daß gewisse, den Zustand der Systeme charakterisierende Teilchenzahlen verändert werden. Gefragt wird in der Regel nach der maximalen Arbeit, die bei einer derartigen, auf einem thermisch vorgeschriebenem Wege vollzogenen Umsetzung möglich ist, und insbesondere nach den Bedingungen, unter denen diese maximale Arbeit gleich Null ist, unter denen also diese Systeme im chemischen Gleichgewicht sind.

Allgemeiner kann man das Problem so fassen: es sollen alle Kraft- und Wärmewirkungen, die bei irgendwelchen reversiblen, physikalischen oder chemischen Veränderungen der betrachteten Systeme vor sich gehen, auf Grund einer möglichst geringen Anzahl von Arbeits- und Wärmemessungen ermittelt werden.

Sehen wir zunächst, was der erste und zweite Hauptsatz zur Lösung dieses Problems leistet. Man weiß, daß es auch bei Systemen, die chemischen Veränderungen unterliegen[1]), zwei Integrale,

$$U = \int \mathfrak{d} A + \mathfrak{d} Q$$

und

$$S = \int \frac{\mathfrak{d} Q}{T}$$

gibt, die bei einer reversiblen Zurückführung des Gesamtsystemes auf beliebigem Wege in sich selbst verschwinden, die also bloß von den Differenzen zweier Zustände abhängen.

1) Vgl. S. 532—534.

(đ A ein Element der aufgenommenen [reversiblen] Arbeit, đ Q der aufgenommenen Wärme, T zu đ Q gehörige Temperatur.) Aus der bloßen Existenz dieser beiden Integrale kann man bekanntlich schon schließen, daß zwischen den Arbeits- und den Wärmeleistungen bei irgendwelchen reversiblen Veränderungen des Systems eine große Anzahl von Beziehungen bestehen, durch deren Anwendung die Zahl der Messungen, die zur vollständigen Bewältigung der gesamten Aufgabe nötig sind, stark reduziert wird. Dabei sind von vornherein keine von den Arbeits- und Wärmeeffekten vor den anderen bevorzugt, und es ergeben sich je nach den Messungen, von denen man, etwa als den bequemsten, ausgeht, eine ganze Reihe von verschiedenen Bestimmungsschemata zur vollständigen Untersuchung eines thermischen Systems. (Interessiert man sich insbesondere für Prozesse, bei denen eine bestimmte, direkt meßbare Variable des Systems immer denselben Wert hat, so wird man natürlich alle Untersuchungen nur bei dem betreffenden Wert dieser Variablen vorzunehmen brauchen). Während nun bei der Untersuchung eines Systems, in dem keine chemischen Veränderungen vorkommen, etwa eines nicht reaktionsfähigen Gases oder einer Flüssigkeit, die Bestimmung der Arbeitseffekte bei allen Temperaturen gar keine Schwierigkeiten macht (Druck und Volumen lassen sich beide leicht bestimmen, während die reversiblen thermischen Effekte, wenigstens bei isothermen Veränderungen, verhältnismäßig schwer zu messen sind), ist im Gebiet der chemischen Veränderungen, der Änderungen gewisser „Teilchenzahlen" des Systems, die Bestimmung reversibler Arbeiten fast immer besonders schwierig, und es empfiehlt sich daher ein Bestimmungsschema, bei dem die Zahl derartiger Messungen auf das allergeringste mögliche Maß zurückgeführt ist. Statt dessen tritt hier ein im Verhältnis zum „physikalischen" System stark erweitertes thermisches Meßschema als Grundlage der vollständigen thermodynamischen Untersuchung auf.

Verfolgen wir im einzelnen, mit einer kleinen Umfärbung der bekannten Gedankengänge von Nernst[1]), dieses Bestimmungsschema an einem einfachen Beispiel, wo außer den Änderungen der Temperatur und den Änderungen gewisser Teilchen-

1) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Kap. VI.

zahlen, die durch einen vorgegebenen chemischen Prozeß eindeutig bestimmt sind, keine weiteren Veränderungen des Systems betrachtet werden. Es handele sich z. B. um zwei getrennte Körper von stets denselben Volumina V_I und V_{II} (oder dem konstanten) und gleichen Druck p), die, reversibel in Verbindung gebracht, miteinander reagieren, und, nach Austausch gewisser Teilchen, wieder in den physikalischen Anfangszustand (durch Volumen oder Druck bestimmt) zurückgebracht werden. Die einzigen Variablen sind dann: eine gewisse Teilchenzahl n[1]), durch die alle anderen Teilchenzahlen mitbestimmt sind, da wir nur eine einzige chemische Reaktion als möglich angenommen hatten, und die Temperatur T. Die Aufgabe ist, alle reversiblen Arbeits- und Wärmeeffekte, die von den Systemen beim Übergang von irgendwelchen Werten T_1, n_1 zu anderen Werten T_2, n_2 auf einem vorgeschriebenen „Wärmewege" geleistet werden, aus möglichst wenigen Messungen, und zwar vorwiegend thermischen Messungen zu bestimmen. Insbesondere interessieren die reversiblen Arbeiten bei isothermen chemischen Umsetzungen, also bei dem isothermen Prozeß T_1, $n_1 \to T_1$, n_2, und zwar für variable Werte von T und n.

Aus der Form der beiden Hauptsatzintegrale folgt, daß die bei dem Prozeß T_1, $n_1 \to T_1$, n_2 aufgenommene Arbeit A_{12} gegeben ist durch:

$$A_{12} = \Delta U - T \Delta S,$$

wobei ΔU und ΔS die Unterschiede der Hauptsatzintegrale in Anfangs- und Endzustande bedeuten. Ist nun die direkte reversible isotherme Überführung des Systems aus dem Zustand T_1, n_1 in den Zustand T_1, n_2 nicht möglich oder zu schwierig, so weist diese Darstellung der Arbeit A_{12} schon auf den Umweg hin, auf dem man zum Ziel kommen kann. Es handelt sich um eine indirekte Bestimmung von ΔU und ΔS auf einem — wegen des Verschwindens der Kreisprozeßintegrale erlaubten — Umwege, der für alle T-Werte derart gewählt wird, daß nur bei einer einzigen Temperatur T_0 wirklich Änderungen von n betrachtet zu werden brauchen. Kennt man für einen einzigen Wert T_0 die Werte von ΔS_0 für alle in Frage kom-

1) Z. B. die Zahl der Grammoleküle einer bestimmten an der Reaktion teilnehmenden Molekülgattung in einem der beiden Teilsysteme.

menden Änderungen von n, so kann man ΔS für dieselben Änderungen von n und beliebige Werte von T bestimmen, indem man die Unterschiede von S zwischen dem Zustand T_0, n_1 und T_1, n_1 und andererseits zwischen dem Zustande T_0, n_1 und T_1, n_2, also bei konstanter Teilchenzahl und, je nach den vorgeschriebenen Bedingungen, bei konstantem Volumen oder konstantem Druck, feststellt. Das geschieht bekanntlich durch Messung von „spezifischen Wärmen", also auf rein thermischem Wege.

Ehe wir die entsprechende Bestimmung von ΔU diskutieren, müssen wir noch auf einen Unterschied in der Bedeutung von A_{12} bei Prozessen mit konstantem Volumen und konstantem Druck achten. Im ersten Fall bedeutet A_{12} die „rein chemische" Arbeit, nur abhängig von der Änderung von n, im 2. Fall dagegen würden wir besser A'_{12}, schreiben, denn es ist in diesem A'_{12} noch eine Arbeit $p\,\Delta V$ enthalten, die von der Änderung des Gesamtvolumens des Systems herrührt. Will man auch hier die rein chemische Arbeit berechnen, so hat man von dem obigen Ausdruck A_{12} noch die aufgenommene Arbeit $-p\,\Delta V$ abzuziehen, also $p\,\Delta V$ hinzuzufügen, das wegen der Konstanz von p auch gleich $\Delta(p \cdot V)$ ist. Setzen wir $U + pV = W$, der „Wärmefunktion", und verstehen unter A_{12} auch bei Prozessen unter konstantem Druck nur die „chemische" Arbeit, so erhalten wir:

$$A_{12} = \Delta W - T\,\Delta S \quad (p = \text{const}).$$

Betrachten wir nun zunächst Prozesse mit konstantem Volumen, und zwar, wie wir schon früher voraussetzten, mit konstantem Volumen beider miteinander reagierender Teilsysteme, dann läßt sich ΔU für jede beliebige Temperatur aus den betrachteten Daten (den „spezifischen Wärmen") der beiden Teilsysteme bestimmen, falls nur für eine einzige Temperatur, wie bei ΔS, die isothermen Änderungen von ΔU mit der Teilchenzahl bekannt sind. Diese Temperatur kann entweder dieselbe Temperatur T_0 sein, für die wir ΔS_0 bestimmten, oder irgendeine andere Temperatur T. Wichtig ist hierbei, daß dieses ΔU_x ebenfalls durch rein thermische Messungen bestimmt werden kann und zwar durch *irreversible* Führung der chemischen Reaktion bei konstantem Volumen; dabei wird bekanntlich die „rein

chemische" Arbeit als Wärme abgegeben oder aufgenommen und setzt sich mit der reversiblen Wärmeentwicklung des Prozesses zu der gesamten „Reaktionswärme" oder „Wärmetönung" bei konstantem Volumen, ΔU, zusammen.

Daß man nun ΔU bei der Reaktion $T, n_1 \to T, n_2$ für jede beliebige Temperatur T aus der Kenntnis von ΔU_x für die Reaktion $T_x, n_1 \to T_x, n_2$ und den „spezifischen Wärmen" ermitteln kann, folgt einfach daraus, daß für jedes der beiden miteinander reagierenden Systeme der Zustand T, n_1 aus dem Zustand T_x, n_1 (und der Zustand T, n_2 aus den Zustand $T_x n_2$) dadurch hervorgeht, daß man das System bei konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl erwärmt. Hierbei wird keine Arbeit geleistet, die Änderung von U ist also durch die spezifischen Wärmen gegeben.

Das Entsprechende gilt für Systeme unter konstantem Druck. Hier hat man nur statt ΔU_x die „irrversible Wärmetönung bei konstantem Druck", ΔW_x zu bestimmen, die sich von ΔU_x durch die gleichzeitig abgegebene äußere Volumarbeit unterscheidet. Aus ΔW_x läßt sich wiederum für jede beliebige Temperatur T die Größe ΔW mit der Hilfe der — in diesem Fall auch ausschließlich bei der Bestimmung von ΔS benutzten — spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl bestimmen, denn es ist, wie man leicht einsieht[1]), für jeden Zustand der beiden Teilsysteme:

$$T\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\delta W}{\delta T}\right)_{p,n}.$$

$T\left(\frac{\delta S}{d T}\right)_{p,n}$ ist aber durch die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck gegeben und somit sind zur Bestimmung von ΔW aus ΔW_x keine neuen Messungen erforderlich.

Also — und das ist das Resultat, weshalb diese kursorischen Überlegungen hier eingeschaltet wurden — die einzige

---

1) Nach der Definition von W und wegen der Konstanz von p ist

$$\left(\frac{\delta W}{\delta T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_{p,n} + p\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_{p,n}.$$

Hier bedeutet die rechte Seite die Zunahme der Gesamtenergie bei isobarer Erwärmung, vermindert um die aufgenommene Arbeit bei isobarer Erwärmung; das ist aber nach dem ersten Hauptsatz die aufgenommene Wärme.

Mannigfaltigkeit von thermodynamischen Werten, die in dem von uns betrachteten Fall nicht an den chemisch unveränderten Systemen, sondern bei reversiblen chemischen Veränderungen des Systems gemessen werden oder bekannt sein muß, ist eine Reihe von ΔS_0-Werten für eine bestimmte Temperatur T_0 und für alle in Betracht kommenden Werte von n. Alles andere läßt sich durch thermische Messungen an den chemisch unveränderten Systemen oder durch Bestimmung irreversibler Wärmetönungen bei einer Temperatur T_0 oder T_x[1]) ermitteln.

Dies Resultat läßt sich nun ohne weiteres auf Systeme mit beliebig vielen möglichen chemischen Reaktionen, die durch irgendwelche die Reaktion festlegende Teilchenzahlen n, n', n'' usw. bestimmt sein müssen, verallgemeinern. Bei der Bestimmung von ΔS_0 und ΔU_x bzw. ΔW_x hat man dabei zur Vermeidung überflüssiger Messungen noch von den Relationen

$$\frac{\delta S_0}{\delta n \delta n'} = \frac{\delta S_0}{\delta n' \delta n}$$

usw. Gebrauch zu machen; die Messungen der spezifischen Wärmen müssen jedoch auch hier für alle Werte von T, n, n' usw. ausgeführt werden.

Sollen endlich ganz beliebige Volumina oder Drucke der Teilsysteme betrachtet werden, so sind diese Messungen sämtlich bei allen vorkommenden Volumen- oder Druckwerten der Teilsysteme auszuführen und schließlich noch die Beziehungen zwischen Volumen und Druck bei *einer* Temperatur zu bestimmen. Und ebenso läßt sich das Schema bei Einführung beliebiger anderer physikalischer Parameter (Oberflächen, Lage äußerer Kraftzentren usw.) verallgemeinern, ohne daß an dem wesentlichen Punkt etwas geändert wird: daß die einzige Mannigfaltigkeit von Werten, die bei (reversiblen) *chemischen* Änderungen des Systems gemessen werden oder bekannt sein muß, eine Folge von ΔS_0-Werten bei einer einzigen Temperatur T_0 ist, die wegen der Beziehung

1) Über die Wahl von T_0 und T_x sei schon hier beiläufig bemerkt, daß für die Bestimmung von ΔS_0 (also die Temperatur T_0) der absolute Nullpunkt eine überragende Bedeutung besitzt, während die Temperatur T_x, bei der Wärmetönungen gemessen werden, meist durch experimentelle Bequemlichkeitsrücksichten bestimmt ist.

$$dS = \frac{\flat Q}{T}$$

mit Hilfe der bei der reversiblen isothermen Reaktion auftretenden Wärmeeffekte bestimmt werden könnten.

Hat man dieses Untersuchungsschema für alle möglichen Anfangs- und Endwerte der Teilchenzahlen, die mit den gegebenen Grundbestandteilen des Gesamtsystems verträglich sind, durchgeführt, so ist damit die Kenntnis aller *überhaupt* möglichen reversiblen Arbeits- und Wärmeeffekte des Systems gewonnen.

So ist also in unserem Bestimmungsschema durch den ersten und zweiten Hauptsatz die Aufgabe der chemischen Thermodynamik in drei Teilaufgaben zerlegt: eine, die sich auf thermische Messungen an den chemisch unveränderten Systemen bezieht, eine, die sich mit der Bestimmung von Reaktionswärmen bei einer konstanten Temperatur T_c beschäftigt, und eine dritte, die die thermodynamischen Wirkungen reversibler chemischer Umsätze bei einer konstanten Temperatur T_0 untersucht. Dieses Schema, in dem übrigens die thermische Untersuchung der chemisch unveränderten Systeme natürlich auch durch geschlossene Gesetzmäßigkeiten für diese Systeme ersetzt werden kann — was bei den idealen Gasen ja vollständig gelungen ist —, dieses Schema ist es, welches die Einführung der „chemischen Konstanten" in die Thermodynamik chemischer Prozesse mit sich bringt; es treten eben als Elemente der Rechnung nur chemische Umsetzungen bei *konstanter Temperatur* auf, diese „chemischen" Bestimmungsgrößen sind also mindestens von der Temperatur unabhängig.

Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß in vielen Fällen chemische Umsetzungen überhaupt nicht praktisch reversibel geleitet werden können und daß daher in diesem Schema, wenn man auf experimentelle Daten angewiesen wäre, eine Lücke bliebe, die besonders auch die Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen unmöglich machen würde. Da ist es denn ein wohl noch über die spezielle Form seines Theorems hinaus fruchtbarer Gedanke von Nernst gewesen, daß er auf die besonders einfachen Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt hinwies und hier eine *theoretische* Bestimmung der reversiblen Wärmeeffekte bzw. der Entropieänderung in Aussicht stellte,

die an Einfachheit in der Tat nichts zu wünschen übrig läßt. Das Nernstsche Theorem sagt in der hier für uns am nächsten liegenden Formulierung aus, daß die Wärmeeffekte bei allen reversiblen physikalischen oder chemischen Veränderungen nicht gasförmiger Körper beim absoluten Nullpunkt verschwinden, und zwar von höherer Ordnung verschwinden als T selbst, so daß auch alle Entropieänderungen

$$\Delta S_0 = \int \left(\frac{\mathfrak{d} Q}{T}\right)_{T=0}$$

gleich Null zu setzen sind.

Wird diese Annahme in das oben erwähnte Bestimmungsschema der Arbeits- und Wärmeeffekte eines zusammengesetzten Systems eingeführt — wobei sich allerdings die Notwendigkeit ergibt, nunmehr alle Wärmemessungen an den chemisch unveränderten Systemen bis $T = 0$ herab zu verfolgen —, so ergibt sich, daß außer bei Reaktionen mit Gasen (wozu wir auch die Verdampfung rechnen) überhaupt keine chemischen Bestimmungsgrößen mehr auftreten, die „chemischen Konstanten" sind nicht nur konstant, unabhängig vom physikalischen und chemischen Zustand, sondern direkt gleich Null (wenn man nicht irgendwelche belanglosen Eigenkonstanten der chemisch unveränderlichen Elementarbestandteile des Systems in der Rechnung mitführt). Für die Thermodynamik chemischer Prozesse ist damit ein Untersuchungsschema gegeben, das nur noch die Messung spezifischer Wärmen von $T = 0$ an, sowie (irreversible) Reaktionswärmen der zu betrachtenden chemischen Umsätze bei einer beliebigen, für die Messung bequemen Temperatur erfordert; reversible chemische Prozesse brauchen zur Erlangung des vollständigen thermodynamischen Materials überhaupt nicht mehr ausgeführt zu werden.

Eine Prüfung dieses Wärmetheorems ist allerdings nur in den Fällen möglich, wo noch ein zweiter Weg zur Ermittlung der chemischen Arbeitseffekte gegeben ist, also insbesondere in Fällen, wo sich bei einer bequem zugänglichen Temperatur der Prozeß in der Tat reversibel führen läßt, oder wo die Gleichgewichte, die man aus dem Theorem berechnet hat, durch direkte Messungen nachgeprüft werden können. Diese Nachprüfung scheint nun in neuester Zeit in gewissen wichtigen Fällen eine Diskrepanz mit dem Nernstschen

Theorem ergeben zu haben[1]), und zwar in einem von einer detaillierten Theorie vorauszusehenden Sinne.[2])

Ehe jedoch über den Gültigkeitsbereich des Nernstschen Theorems ein Urteil gefällt wird, ist es nötig, von zwei verschiedenen Auffassungs- und Anwendungsweisen dieses Theorems zu sprechen, zu denen, wie sich ergeben wird, ganz verschiedene Geltungsbereiche gehören.

Die eine Auffassung, die wir die wörtliche nennen können, beschränkt ihre Aussagen auf Zustände, die sich vom absoluten Nullpunkt überhaupt nicht um einen endlichen, wenn auch noch so kleinen Betrag entfernen, sie läßt also z. B. zu, daß zwischen 0 und $1/10^0$ absolut eine völlige Umwandlung gewisser innerer Eigenschaften des betrachteten Systems vor sich geht. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, daß in diesem „wörtlichen Sinne" das Nernstsche Wärmetheorem eine außerordentlich umfassende Geltung besitzt, daß also bei wirklicher Annäherung an $T = 0$ alle bis zu noch so tiefen beobachtbaren Temperaturen unverändert fortbestehenden Fälle von „Unordnung" — wir greifen hier andeutungsweise späteren Betrachtungen vor — in festen Körpern verschwinden, und daß sogar für noch so verdünnte Gase — ein vorläufig allerdings noch strittiger Punkt — ein Zustand erreicht wird, in dem sowohl die translatorische Bewegung der Gasmolekeln wie ihre inneren Bewegungen in einem völlig eindeutigen Schema, ebenso wie in einem festen Körper, verlaufen.

Dem steht eine andere Auffassung des Theorems gegenüber, die bei seiner praktischen Anwendung bisher allein eine Rolle gespielt hat und auch in Zukunft allein eine Rolle spielen wird. Dieses Nernstsche Theorem im „praktisch anwendbaren" Sinne setzt voraus, daß zwischen den tiefsten praktisch erreichbaren Temperaturen (einige Grade über $T = 0$), bei denen die spezifischen Wärmen der untersuchten Teilsysteme noch zu messen sind, bis herab zu $T = 0$ eine glatte *Extrapolation* möglich ist, worin also die Annahme enthalten ist, daß nicht nur zwischen $T = 0$ und beliebig kleinen Werten von T, sondern auch zwischen $T = 0$ und beispielsweise der Siede-

1) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Die chemische Konstante des *Na* und *K*. Zeitschr. f. Phys. 8. S. 137—141. 1921.

2) „Quantengewichte II", 1921.

temperatur des Heliums[1]) *keine thermischen Anomalien* der untersuchten Körper auftreten, daß also — wegen des Zusammenhanges zwischen den Wärmeeffekten und der Entropie — der Grad von Ordnung, der bei $T = 0$ herrscht, bis hinauf in das der Messung noch zugängliche Temperaturgebiet unverändert beibehalten wird.

Bei dieser für die praktische chemische Thermodynamik natürlich ungleich wichtigeren Auffassung scheint nun das Nernstsche Wärmetheorem einen erheblich beschränkteren Gültigkeitsbereich zu haben als bei der „wörtlichen Auffassung". Es scheint nicht nur die „Entartung" der Gase und damit auch die hypothetische Vereinheitlichung der inneren Bewegungen der Gasmoleküle zum großen Teil in das der Messung noch unzugängliche Gebiet zu fallen, sondern es scheint auch bei den festen Körpern Mannigfaltigkeiten von Zuständen, inneren Bewegungen, zu geben, die erst bei außerordentlich tiefen, der Messung nicht mehr zugänglichen Temperaturen in die von dem Nernstschen Theorem geforderte Eindeutigkeit übergehen.

Damit entstände dann die dem Nernstschen Theorem natürlich völlig fernliegende Aufgabe, über das thermische Verhalten der untersuchten Substanzen in dem Gebiet sehr kleiner Temperaturen irgendwelche theoretischen Anhaltspunkte zu gewinnen, und da ist nun im allgemeinen die Lage so, daß es der Theorie — es handelt sich vor allem um Statistik und Quantentheorie — in solchen Fällen fast noch leichter möglich ist, eine hinreichend genaue Extrapolation zu geben, die schon beim absoluten Nullpunkt Abweichungen vom Nernstschen Theorem vorsieht und dann mit einem glatten Verlauf der spezifischen Wärme rechnet. Eine solche Extrapolation wird z. B. bei den idealen Gasen gemacht, wo eine befriedigende theoretische Berücksichtigung der Entartungserscheinungen, die allein zu einer Beibehaltung des Nernstschen Theorems berechtigen würden, bisher noch nicht möglich gewesen ist; aber auch in bezug auf die Entropie von festen Körpern sowie der inneren Freiheitsgrade von Gasmolekeln scheint ein solches Verfahren in vielen Fällen angebracht.

1) In Wirklichkeit erstrecken sich die bisherigen Messungen der spezifischen Wärmen sogar nur etwa bis herab zu 20° absolut.

Damit wird offenbar der eigentliche Boden des Nernstschen Theorems vollständig verlassen, und es bleibt nur jener oben erwähnte allgemeinere Hinweis zurück, der in dem Nernstschen Gedanken liegt, daß in bezug auf Wärme- und Entropieeffekte besonders einfache und demgemäß auch theoretisch durchsichtige Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt anzunehmen sind.

§ 2. Eingreifen der Statistik. Die allgemeinen Aufgaben und Ansprüche der chemischen Statistik. Das „Wiederfinden" chemisch veränderter Systeme im Phasenraum. Statistik unvollkommener Gleichgewichte. Die „formale" und „technische" Entropie.

Die Aufgabe, das Nernstsche Theorem durch statistische Betrachtungen zu ersetzen, ist natürlich keine leichte. Wie man zur Ableitung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie, die in der gewöhnlichen Thermodynamik als primäre, einfach gegebene Sätze auftreten, in der Statistik alle zur Verfügung stehenden Kenntnisse heranholen und sogar durch gewisse aus den Elementarannahmen nicht ohne weiteres folgenden „Verteilungshypothesen" ergänzen muß, so läßt sich auch über den Fragenkomplex des Nernstschen Theorems, das ja mit einer gewissen Berechtigung als „dritter Hauptsatz der Wärmetheorie" bezeichnet wird, nur auf Grund eines vertieften Eingehens auf die allgemeinsten statistischen Fragen etwas ermitteln, und zwar handelt es sich hierbei um ein Gebiet, das, wie schon hervorgehoben, in jeder Beziehung noch in den Anfängen seiner Entwicklung steht, nämlich um die Statistik chemischer Gleichgewichte, „vollständiger" wie „unvollständiger"; denn wie sich zeigen wird, ist die statistische Berechnung von reversiblen chemischen Arbeiten nur auf Grund einer Theorie möglich, die auch unvollständige Gleichgewichte statistisch zu behandeln vermag.

Diese allgemeine „chemische Statistik" also ist es, der wir jetzt unsere Aufmerksamkeit schenken, und zwar ohne uns an die Spezialrolle zu halten und halten zu können, die ihre ältere Schwester, die chemische Thermodynamik, ihr bisher zugewiesen hat. Allerdings werden wir auf diese Spezialrolle — die Bestimmung chemischer Konstanten — im Verlauf der Untersuchung ständig Bezug nehmen, und die ge-

wonnenen Resultate immer möglichst für diese Aufgabe nutzbar zu machen versuchen; doch ist weder der Gang der Überlegungen noch die Begrenzung unseres Gebietes mehr durch diese spezielle Fragestellung bestimmt.

Orientieren wir uns zunächst darüber, was die statistische Mechanik, gleichviel ob für die Beurteilung „mechanischer" oder „chemischer" Veränderungen, überhaupt leistet und leisten soll.

Wir können da vielleicht ein sehr allgemeines Resultat oder besser einen sehr allgemeinen Anspruch der statistischen Mechanik voranstellen. Die statistische Mechanik, wie sie von Maxwell, Boltzmann und neueren Autoren ausgebaut worden ist, macht sich anheischig, das durchschnittliche Verhalten eines ganz beliebig gebauten und zusammengesetzten Systems, insbesondere die bei jeder reversiblen Veränderung aufgenommene Wärme und Arbeit, auf Grund gewisser Annahmen über die „Verteilung" des Systems im „Phasenraum" zu berechnen, wenn außer den zur eindeutigen Bestimmung des Zustandes notwendigen äußeren Bedingungen (Energie oder Temperatur, Volumen oder Druck, Zahl der Elementarbestandteile usw.) die elementare Energiefunktion des Systems gegeben ist, d. h. wenn für jeden beliebigen Wert der Elementarkoordinaten des Systems (z. B. Lagenkoordinaten und Impulse der einzelnen Teilchen) die jeweilige Energie des Gesamtsystems als Funktion dieser Koordinaten bekannt ist.

Für Systeme, bei denen keine chemischen Umsetzungen in Frage kommen, hat die statistische Mechanik die Berechtigung dieses Anspruches schon durch eine Fülle glänzender Leistungen bewiesen; es sei nur an die kinetische Gastheorie, an die Curie-Langevinsche Theorie des Paramagnetismus und an die neueren Versuche erinnert, magnetische und elektrostatische Erscheinungen unter Berücksichtigung der „Eigenfelder" zu berechnen. Auch die quantentheoretischen Betrachtungen über mittlere Energie und spezifische Wärme von Oszillatoren und Rotatoren sowie über das Verhalten der festen Körper bei tiefen Temperaturen gehören in diesen Zusammenhang und sicher stehen wir, auch was rein physikalische Fragen betrifft, auf diesem Gebiete erst im Anfange der Entwicklung.

Wie steht es aber mit der *chemischen* Nutzbarmachung dieses großzügigen Programms? Man wird nicht eigentlich einwenden können, daß über die chemische Elementarenergie weniger bekannt sei als über die physikalische, oder daß hier das Eingreifen der Quanteneffekte die Sachlage mehr erschwert; denn hat man auf physikalischem Gebiet mit Annäherungen gerechnet, so wird man davon auch auf chemischem Gebiet Erfolge erwarten dürfen, und hat man bei physikalischen Veränderungen mit diskreten Quantenzuständen operiert, so sollte man es bei chemischen Prozessen auch können. Trotzdem ist die Anwendung der Statistik auf chemische Veränderungen bisher kaum über das erste Versuchsstadium herübergekommen, und wenn man nach der Ursache dieses Zurückbleibens forscht, so findet man einen prinzipiellen Grund: während bei den „physikalischen" Veränderungen sich die Veränderungen der Elementarkoordinaten stetig verfolgen lassen, während dort das Bild und die mittlere Verteilung des Bildpunktes im „Phasenraum" (dem aus allen Elementarkoordinaten, einschließlich der Impulse, gebildeten vieldimensionalen sogenannten γ-Raum Ehrenfests) nur stetige Veränderungen erfährt, glaubt man bei chemischen Umsetzungen plötzlich vor ein System mit ganz neuen Koordinaten gestellt zu sein, man „erkennt das alte System nach der Umsetzung nicht wieder". Daß an dieser Schwierigkeit die Übertragung des auf physikalischem Gebiete so fruchtbaren statistischen Verfahrens zunächst scheitern muß, liegt auf der Hand, und die Aufgabe der chemischen Statistik besteht danach vor allem zuerst darin, daß *für die Elementarbestandteile des Systems Koordinaten eingeführt werden, die sich durch alle überhaupt möglichen chemischen Veränderungen hindurch verfolgen lassen.*

Auf Grund unserer in den letzten Jahrzehnten gewonnenen Kenntnisse vom Aufbau der Materie ist dies nun in der Tat möglich, und zwar dadurch — und nur dadurch —, daß die kleinsten unveränderlichen Bausteine der Atome, nämlich die Kerne und Elektronen, mit ihren Koordinaten und Impulsen zur Konstruktion dieses allgemeinen Phasenraumes verwendet werden. Eine Vorstufe zu diesem „Kernphasenraum", wie wir ihn nennen wollen, bildet der in der Einleitung (S. 482) erwähnte Atomphasenraum Ehrenfests, und es wird sicher

immer Fälle geben, in denen man auch ganze Komplexe von Elementarbausteinen (z. B. in Atomen oder Ionen), als unveränderlich ansehen kann und demnach mit einem Phasenraum auskommt, in dem diese Komplexe nur durch Koordinaten und Impulse des Schwerpunktes und nötigenfalls noch durch die Drehwinkel eines starren Körpers bestimmt werden. Ob wir jedoch, in Spezialfällen, von solcher Verminderung der Dimensionszahlen unseres allgemeinen Phasenraumes Gebrauch machen oder nicht, ist für das folgende zunächst ganz gleichgültig; es genügt, wenn wir mit Sicherheit immer einen Phasenraum angeben können, in dem sich das System nach *jeder* chemischen Veränderung „wiederfinden" läßt.

Es läßt sich wohl kaum bestreiten — um gleich hier auf die Frage der chemischen Konstanten zurückzukommen —, daß die meisten bisher statistisch gefundenen Resultate über Entropiekonstanten, chemische Konstanten usw. eine lückenlose und vollkommen befriedigende Ableitung, wenn überhaupt, nur auf Grund einer solchen Voraussetzung, auf Grund einer Abbildung des Systems in einem solchen allgemeinen Phasenraum werden finden können, in dem alle verschiedenen chemischen Zustände des Systems nur durch eine andere „Verteilung" in einem und demselben Phasenraum charakterisiert sind. Andererseits, *wenn* für jeden chemischen Spezialzustand die betreffende Verteilung im allgemeinen Phasenraum angebbar ist, und wenn die Formeln bekannt sind, nach denen sich die Entropie, die freie Energie usw. aus dieser Verteilung berechnet, so sind damit alle reversiblen Arbeiten und Wärmeeffekte bei beliebigen chemischen Änderungen des Systems bestimmt, und zwar nicht nur für $T = 0$, sondern für ganz beliebige Vorgänge, also insbesondere für isotherme Prozesse bei ganz beliebigen Temperaturen. Daß die Entropieänderungen bei chemischen Umsetzungen, und dadurch die „chemischen Konstanten" in Wirklichkeit, wenigstens vorläufig, auf statistischem Wege nur in besonders einfachen Fällen, nämlich bei $T = 0$ und bei sehr hohen Temperaturen berechnet worden sind und berechnet werden können, hat keinen prinzipiellen, sondern den rein praktischen Grund, daß es sich hier um besonders einfach zu behandelnde Fälle handelt. Auf der anderen Seite *genügt*, wie wir im vorigen

Paragraphen sahen, die Bestimmung der Entropieänderung in solchen Grenzfällen den Ansprüchen, die die Thermodynamik an die chemische Statistik stellt, da zur Bestimmung aller anderen Daten das erwähnte „thermische Bestimmungsschema" herangezogen werden kann.

Im wesentlichen wird es also die chemische Statistik vorläufig nur mit Entropieänderungen, „Entropiekonstanten" und „chemischen Konstanten" bei $T = 0$ oder bei sehr hohen Temperaturen zu tun haben. Diese beiden Fälle wenigstens müssen aber wohl voneinander getrennt werden, und man kann vielleicht die Konstanten bei hohen Temperaturen als „klassische" Konstanten (da sie unter der Annahme klassischer Gesetze berechnet werden) von den quantentheoretisch zu berechnenden „Nullpunktskonstanten" unterscheiden. Für die Verdampfung einatomiger Gase über einem festen Bodenkörper liegt bisher die — wenn auch nicht genügend allgemein und durchsichtig durchgeführte — statistische Berechnung der Nullpunktskonstanten vor; für mehratomige Gase ist bisher nur die klassische Konstante allgemein bekannt[1]), und zwar nicht für das Gleichgewicht mit dem Kondensat, sondern nur für die Reaktion im Gasraum, da ja der feste oder flüssige Körper bei hohen Temperaturen durchaus nicht ein einfaches und statistisch leicht zugängliches Gebilde darstellt.

Sprechen wir im folgenden von chemischen Konstanten schlechthin, so werden wir darunter immer die Nullpunktskonstanten verstehen, und schon hier sei bemerkt, daß es theoretisch gelingen muß und gelingen wird, jede chemische Umsetzungskonstante aus zwei Teilen zusammenzusetzen, von denen sich der eine auf das Anfangs-, der andere auf das Endprodukt bezieht; diese chemischen Teilkonstanten können wir dann, im Gegensatz zu den Konstanten der chemischen *Umsetzung* als chemische Konstanten des betreffenden *Stoffes* oder *Zustandes* einführen.

Worauf es beruht, daß insbesondere die Entropieunterschiede der verschiedenen chemischen Zustände beim absoluten Nullpunkt, also die chemischen *Nullkonstanten*, vom statistischen Standpunkt besonders einfache Verhältnisse zeigen, wird später,

1) P. Ehrenfest u. V. Trkal, a. a. O.

bei Einführung der quantentheoretischen Aussagen (II. Teil), zu besprechen sein. Zunächst kehren wir wieder zu einer prinzipiellen Frage zurück, die uns zu den Betrachtungen des nächsten Paragraphen überleiten wird.

Es handelt sich um die Frage der vollkommenen und unvollkommenen inneren Gleichgewichte. Bei den bisher behandelten „mechanischen" Systemen existiert dieser Unterschied nicht: durch bestimmte äußere Bedingungen und die elementare Energiefunktion ist, wie wir schon sagten, das mittlere Verhalten des Systems durch die statistischen Ansätze *eindeutig* bestimmt. Bei chemischen Systemen ist das de facto anders; und wenn wir durch unsere Betrachtungsweise dazu gezwungen sind, nicht irgendwelche bestimmten chemischen Verbindungen, sondern die kleinsten unveränderlichen Elemente, aus denen diese Verbindungen bestehen, mit ihren elementaren Koordinaten in die statistische Betrachtung einzuführen, so wird der Unterschied gegenüber den bisher statistisch behandelten Systemen besonders deutlich. Denn zu solch einem System würde bei gegebener Energie oder Temperatur und gegebenen äußeren Verhältnissen sowie gegebener Energiefunktion nach den bisherigen statistischen Ansätzen nur ein einziger Zustand gehören können, und zwar derjenige, der dem *vollständigen* inneren Gleichgewicht entspricht. Systeme, die z. B. aus gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff in beliebigem Mischungsverhältnis bestehen, würden also nicht statistisch behandelt werden können und damit der wichtigste Teil der Chemie (alle „inneren Reaktionen") von der Betrachtung ausgeschaltet werden müssen.

Der prinzipielle Ausweg, den wir aus dieser Schwierigkeit und Beschränkung finden, ist der, daß wir uns jener tieferen Auffassung des Boltzmannschen Prinzips bedienen, welche auch schon auf „mechanische" Systeme Anwendung finden kann, und welche darin besteht, daß bei gegebenen äußeren Bedingungen nicht nur dem System als ganzem eine gewisse „Wahrscheinlichkeit" (und damit eine gewisse Entropie) zugeschrieben wird, die sich aus der häufigsten Verteilung der inneren Koordinaten unter gegebenen äußeren Bedingungen berechnet, sondern daß außerdem gewisse spezielle, von der häufigsten Verteilung abweichende Gruppierungen der inneren Koordinaten betrachtet werden, durch die eine unendliche Folge von statistisch und

thermodynamisch definierten Zuständen bestimmt wird, die von dem System unter denselben äußeren Bedingungen ebenfalls mit einer gewissen Häufigkeit eingenommen werden, und deren Häufigkeit im Verhältnis zum häufigsten oder wahrscheinlichsten Zustand statistisch durch das Verhältnis gewisser Funktionen der inneren Koordinaten, speziell gewisser „Phasenvolumina", thermodynamisch durch Entropiedifferenzen der betreffenden Zustände, bestimmt wird.

Bei mechanischen Systemen handelt es sich hierbei z. B. um die Wahrscheinlichkeit, daß sämtliche Teilchen eines homogenen Gases ein Volumen einnehmen, daß um einen endlichen Betrag kleiner ist, als das durch die äußeren Bedingungen (starre Wände) vorgeschriebene Volumen, oder um die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses in einer Flüssigkeit suspendiertes größeres Teilchen sich innerhalb eines gewissen Höhenbereiches befindet (Einstein). Erst bei einer derartigen Auffassung (Vergleich der Wahrscheinlichkeiten zweier Zustände unter denselben äußeren Bedingungen) verliert ja, wie Einstein hervorhebt, der Begriff der „Wahrscheinlichkeit" seinen mysteriösen Nimbus, und eine folgerichtige Durchführung dieser Betrachtungsweise muß dahin führen, daß von dem Verhältnis von Wahrscheinlichkeiten oder der Differenz von Entropien nur in solchen Fällen gesprochen wird, wo das System mit der geringeren Wahrscheinlichkeit, der kleineren Entropie, als Spezialzustand des Systems aufgepaßt werden kann, welches die größere Wahrscheinlichkeit, den höheren Entropiewert besitzt. (Daß man, wenn ein System unter bestimmten äußeren Bedingungen in Wirklichkeit aller möglichen Zustände fähig ist, denen die verschiedensten Wahrscheinlichkeiten und Entropien entsprechen, daß man in diesem Fall überhaupt von einer *bestimmten* Entropie des Systems reden kann, beruht bekanntlich darauf, daß bei Systemen mit einer genügend großen Zahl von Elementarkoordinaten der „wahrscheinlichste" Zustand mit derartig überwiegender Häufigkeit eingenommen wird, daß die anderen weniger häufigen Zustände daneben gar nicht in Betracht kommen.)

Diese Auffassung der Statistik, diese Auffassung des Boltzmannschen Prinzips müssen wir nun auch, wenn wir Entropiedifferenzen und Wahrscheinlichkeitsverhältnisse in logisch

einwandfreier Weise berechnen wollen, auf Systeme anwenden, in denen chemische Veränderungen eine Rolle spielen können. Damit entfällt dann aber sogleich die Beschränkung, von der wir ausgegangen sind; jeder chemische Zustand, der unter gegebenen äußeren Bedingungen möglich ist, auch wenn er nicht dem „vollständigen inneren Gleichgewicht" entspricht, wird vom statistischen Standpunkt mit einer gewissen bei Kenntnis der nötigen Daten berechenbaren Häufigkeit eingenommen werden, und aus diesen Häufigkeitsverhältnissen lassen sich dann wieder die Entropieunterschiede der verschiedenen Zustände berechnen und damit die Wärme- und Arbeitsleistungen bei reversibler Überführung des einen Zustandes in den anderen.

Dies ist das Bild in ganz großen Zügen, unter Zurückstellung aller auftretenden Schwierigkeiten und Detailfragen. Diese treten freilich sogleich in Fülle auf. Zunächst: wie ist es mit Spezialzuständen, die nicht dieselbe Gesamtenergie haben wie die durch die äußeren Bedingungen gegebene Energie? Wie läßt sich deren Häufigkeit, deren Entropieunterschied gegenüber dem „wahrscheinlichsten" Zustande ermitteln? Offenbar muß zu diesem Zweck eine statistische Gesamtheit betrachtet werden, in der nicht nur *ein* bestimmter Wert der Gesamtenergie vorkommt, sondern prinzipiell alle Werte. Diese Forderung, so erschwerend sie auf den ersten Blick erscheint, bildet bekanntlich für die Statistik keine unüberwindliche Schwierigkeit; man hilft sich dabei entweder, wenn wirklich ein fester äußerer Energiewert als gegeben angenommen werden soll, mit der Methode der Teilsysteme, d. h. man rechnet mit zum Gesamtsystem ein im übrigen beliebiges System, das nur durch Energieaustausch mit dem System, dessen Änderungen untersucht werden sollen, in Verbindung steht; dann kann in der Tat das zu betrachtende Teilsystem innerhalb gewisser, beliebig weit zu steckender Grenzen ganz beliebige Energiewerte annehmen. Oder man betrachtet von vornherein nicht ein System von bestimmter Energie, sondern nur von bestimmter mittlerer *Temperatur* (in der klassischen Statistik ein kanonisches anstatt eines mikrokanonischen Systems); dann gehören zu der Gesamtheit die verschiedensten Energiewerte und die Häufigkeit von Zuständen mit abweichenden Energien kann aus der Verteilungsfunktion berechnet werden.

Das ist also keine prinzipielle Schwierigkeit. Wohl aber ist es nicht ganz leicht, zurzeit folgende Frage zu beantworten: *Welches sind die „speziellsten“*, d. h. durch die kleinste Kontinuität von Werten der inneren Koordinaten bestimmten *Zustände* (physikalisch und chemisch), *bei denen noch von einer Wahrscheinlichkeit und bei denen noch von einer Entropie gesprochen werden kann?*

In bezug auf die „Wahrscheinlichkeit“ ist diese Frage vielleicht immer noch leichter zu entscheiden, als in bezug auf die Entropie. Wäre es tatsächlich möglich, wie die klassische Statistik annimmt, die mittlere Verteilungsdichte des Systems im Gesamtphasenraum zu bestimmen, so wäre die Frage nach der mittleren Häufigkeit eines bestimmten Zustandes für jedes noch so kleine, wenn nur endliche Gebiet des Phasenraumes zu beantworten; man hätte dann einfach die zu diesem Gebiet gehörige Häufigkeitszahl (= Volumen des Gebietes × Häufigkeitsdichte) durch die gesamte Häufigkeitszahl (Integral des betreffenden Produktes über den ganzen Phasenraum) zu dividieren.

Nun hat man sich jedoch zu vergegenwärtigen, daß die klassischen oder quantentheoretischen statistischen Verteilungsansätze sicher nicht ganz wörtlich genommen, d. h. auf beliebig spezialisierte Zustände angewandt werden können. Man sieht das schon daraus, daß für diese Funktionen verschiedene Ausdrücke existieren, die bei Betrachtung genügend großer Gebiete des Phasenraumes und von Systemen mit einer genügend großen Teilchenzahl praktisch gleichwertig sind, bei Nichterfüllung dieser Bedingungen jedoch verschiedene Werte ergeben. Und selbst wenn zwischen den verschiedenen zur Verfügung stehenden Funktionen eine Auswahl getroffen wird, die durch die Art der Wechselwirkung mit Nachbarsystemen gerechtfertigt erscheint (hier insbesondere die Unterscheidung zwischen den mikrokanonischen Systemen mit streng konstanter Energie und den kanonischen mit Energieaustausch), so läßt sich doch über die sozusagen elementare Gültigkeit der benutzten statistischen Ansätze (für beliebig kleine Teile des Phasenraumes) noch kaum etwas aussagen. Es wäre das nur in solchen Fällen möglich, wo man die Bahn des Phasenpunktes im γ-Raum mechanisch streng und unter

genügend häufiger Wiederholung aller Konstellationen (so daß eine Mittelbildung über die „zufälligen" Ereignisse möglich wird, die zu einem „Quantensprung" führen können), über beliebig lange Zeiten verfolgen kann. Wie von verschiedenen Autoren, neuerdings besonders von meinem Freunde A. Smekal, betont wird, ist es höchst unwahrscheinlich, daß bei einer solchen Berechnung wirklich die durch die bisherigen statistischen Ansätze wiedergegebenen Häufigkeiten auftreten würden; unwahrscheinlich schon deshalb, weil eine elementare Gültigkeit dieser Ansätze zur Ableitung des 2. Hauptsatzes nicht nötig ist, weil es viel allgemeinere Verteilungsannahmen gibt, die bei Mittelbildung über genügend große Gebiete und Teilchenzahlen zum 2. Hauptsatz führen.

Damit kommen wir zu der wichtigeren und dringenderen Seite des Problems, der Frage, wie speziell die Zustände eines Gesamtsystems gewählt werden können, falls man noch von einer *Entropie, freien Energie* usw. dieses Spezialzustandes soll sprechen können.

Gerade auf chemischem Gebiet gibt es bekanntlich eine, man kann sagen, praktisch-technische Beantwortung dieser Frage; Entropiedifferenzen chemischer Zustände lassen sich immer bestimmen, wenn es gelingt, die Zustände reversibel ineinander überzuführen und die dabei auftretenden Wärmeeffekte und Temperaturen zu messen. Allein auf diesem ganz empirischem Standpunkt ist die bisherige chemische Thermodynamik doch nicht stehen geblieben. Sie beschränkt sich bei der reversiblen Durchführung chemischer Veränderungen nicht auf die praktisch wirklich ausführbaren Vorgänge, sondern benutzt Hilfsmittel, wie semipermeable Wände, die für gewisse Stoffe annähernd eine praktische Durchführung reversibler Prozesse gestatten, gedanklich auch in anderen Fällen, wo geeignete semipermeable Substanzen in Wirklichkeit überhaupt nicht aufzufinden sind. Damit zeigt sie, daß der reine technische Standpunkt ihr in gewissen Fällen unbefriedigend erscheint, und daß noch irgendwelche anderen Gesichtspunkte möglich sein müssen. Etwas ähnliches gilt in bezug auf die bisherige Stellungnahme zur Frage der „unvollkommenen Gleichgewichte". Hier hat man sich daran gewöhnt, ein Gemisch von Stoffen, die miteinander reagieren *können*, aber infolge irgendwelcher Hemmungen nicht

miteinander reagieren, bei *beliebigem* Mischungsverhältnis als ein System mit einem bestimmten wohldefinierten Entropiewert aufzufassen (z. B. ein gasförmiges Gemisch von H_2 und O_2 bei tiefen Temperaturen) während bei Systemen, in denen das Verhältnis gewisser Zustände zueinanderimmer bei gegebenen äußeren Bedingungen praktisch eindeutig bestimmt ist (z. B. das Verhältnis der Teilchen mit verschiedenen Quantenrotationsstufen in homogenem H_2-Gas), für gewöhnlich kein anderer Entropiewert ins Auge gefaßt wird, als derjenige, der dem „inneren Gleichgewicht" entspricht. Diese Einteilung, die offenbar einem der Statistik ganz fremden Begriff, dem der „Reaktionsgeschwindigkeit" ihren Ursprung verdankt (— neuerdings kennen wir übrigens auch Quantenstufen, die unter gewissen Verhältnissen „verhindert" sind, in andere überzugehen: He und Par He —), ist jedenfalls durch die bisherigen statistischen und thermodynamischen Überlegungen schwer zu rechtfertigen.

Wir werden unsererseits hier nun prinzipiell so vorgehen: ist ein chemisches System durch irgendwelche innere Merkmale charakterisiert, bei denen es zweifelhaft ist, ob sie einen partiellen Gleichgewichtszustand des Systems und demnach eine bestimmte Entropie definieren (z. B. Zahl der Teilchen mit gewissen höheren Quantenstufen in Flüssigkeiten, spezielle Anordnungen von Atomen in festen Körpern usw.), so untersuchen wir zunächst, *von der Annahme einer gleichmäßigen Erfüllung des Phasenraumes* (bzw. der Energiefläche) *ausgehend*, die Raumerfüllung, die Abgrenzung des Phasenraumes, die dem vorgegebenen Spezialzustande entspricht. Den Logarithmus dieses Phasenvolums setzen wir versuchsweise der Entropie des betr. Spezialzustandes proportional. Ändern wir dann die Zahlenwerte der Parameter, durch die wir den hervorgehobenen Spezialzustand charakterisiert haben, so kann zweierlei eintreten: das Differential der versuchsweise eingeführten statistischen Funktion (Phasenvolum) kann entweder mit der Änderung der mittleren Energie U der betr. Spezialzustände, mit den Differentialen da gewisser makroskopischer Parameter und den entsprechenden durch die Folge der durchlaufenden Zustände eindeutig charakterisierten „Arbeitskoeffizienten" A sowie einem als Temperatur zu deutenden Faktor in der bekannten Beziehung:

$$dS = \frac{dU - \Sigma da}{T}$$

stehen, oder, wenn wir die Spezialzustände sehr unglücklich definiert haben, so kann das auch möglicherweise nicht der Fall sein. Im ersten Fall sprechen wir von der Existenz einer *„formalen Entropie"* und halten, rückwärts schließend, die Kennzeichnung der herausgegriffenen Spezialzustände auch für genügend allgemein, um die eben eingeführte Annahme einer gleichmäßigen Erfüllung des Phasenraumes (Ergodenhypothese usw.), die ja für *sehr* spezielle Zustände nicht richtig zu sein braucht, hinterher als gerechtfertigt erscheinen zu lassen; im zweiten Fall verzichten wir darauf, selbst unsere theoretischen Untersuchungen auf derartige, allzu speziell gewählte Zustände auszudehnen und ziehen uns auf die nächste allgemeinere Definition des System zurück, die die Bestimmung einer formalen Entropie gestattet.[1])

Damit, daß für eine gewisse Folge von Zuständen eine derartige formale Entropie existiert, ist jedoch noch nicht gesagt, daß die aus dieser Entropie und der entsprechenden Energieänderung zu ermittelnden Arbeiten wirklich reell, technisch auswertbar sind. Gerade mit Rücksicht auf die Betrachtungen des nächsten Paragraphen, der die Frage der Vertauschbarkeit gleicher Teilchen behandelt, müssen wir daher noch eine engere Definition der Entropie, im *technischen* Sinn, einführen, indem wir sagen:

Eine formale Entropiedefinition kann nur dann zugleich als technische aufgefaßt werden, wenn es gelingt, die Änderungen der betrachteten Spezialzustände durch Beeinflussung makroskopischer Variabler auf praktisch-technischem Wege reversibel durchzuführen.

---

1) Die obige Überlegung, bei der die mit dem Boltzmannschen Prinzip am direktesten zusammenhängende Entropiedefinition benutzt ist, nämlich die durch das Phasenvolum, das von dem System in dem betr. Spezialzustand eingenommen wird, könnte wahrscheinlich in gewissen Fällen durch Berücksichtigung auch des „kanonischen" Entropieausdruckes noch etwas verallgemeinert werden. In Fällen, wo sich diese verschiedenen Ausdrücke nicht praktisch decken sollten, ist es vielleicht zweckmäßig, von der Existenz einer formalen Entropie schon dann zu sprechen, wenn *einer* dieser Ausdrücke formal Entropiecharakter hat. — Entsprechendes wie für die Entropie gilt natürlich für die freie Energie usw.

§ 3. Vertauschbarkeit gleicher Teilchen. Der „reduzierte Phasenraum." Reaktionshemmungen und Wände. „Zu kurze Beobachtungszeiten". Spaltung des Entropieausdruckes.

Der Widerspruch, der bei der statistischen Berechnung thermodynamischer Funktionen von Systemen mit vielen gleichartigen Teilchen auftritt, besteht bekanntlich darin, daß die Statistik, wenn sie ihren bei mechanischen Problemen bewährten Ansätzen folgt und den Gesamtphasenraum des betreffenden chemischen Systems betrachtet, zu einer Bestimmung der Wahrscheinlichkeit und Entropie eines Spezialzustandes kommt, bei dem die durch Vertauschung gleicher Teilchen auseinander hervorgehenden Zustände tatsächlich als verschiedene bewertet und in Rechnung gestellt werden, während die von reversiblen Arbeits- und Wärmeeffekten ausgehende Thermodynamik zu funktionellen Abhängigkeiten von Teilchenzahlen führt, die statistisch eine „Unterschlagung der Vertauschbarkeit" bedeutet. Und dieser Widerspruch hat, wie wir gleich sehen werden, noch zwei Stufen. Auf der ersten Stufe, wo von verschiedenen chemischen Zuständen einer Gesamtheit die Rede ist, die weder durch „passive Widerstände" noch durch „Wände" am Durchlaufen aller statistisch möglichen Vertauschbarkeiten gehindert wird, läßt sich der Widerspruch noch verhältnismäßig leicht durch konsequente Durchführung der Betrachtung im Gesamtphasenraum des Systems beseitigen, wie dies Ehrenfest und Trkal für ein homogenes Gasgemisch gelungen ist[1]); der Unterschied zwischen statistischen und thermodynamischen Funktionen besteht dann nur in dem Auftreten von Gliedern, die zwar von der Gesamtteilchenzahl abhängig, aber bei *allen* vorkommenden Veränderungen konstant sind und mithin keinen tatsächlichen Widerspruch ergeben. Diese Betrachtung versagt jedoch, sobald die genannten Hindernisse eintreten; hier ist ein Klarsehen nur möglich, wenn man die oben gekennzeichneten Unterschiede der Entropiedefinitionen beachtet.

Wir betrachten ein chemisches Gesamtsystem allgemeinster Art und nehmen an, daß dafür ein Phasenraum gefunden sei, in dem sich jeder der zu betrachtenden Spezialzustände lokalisieren läßt; speziell können wir uns den Phasenraum vor-

1) P. Ehrenfest u. V. Trkal, a. a. O.

stellen als gebildet durch die Koordinaten und Impulse derjenigen Elementarteilchen, die entweder überhaupt unveränderlich sind oder bei allen vorkommenden Veränderungen als unveränderliche Bestandteile der vorkommenden Verbindungen auftreten. Es soll sich also, wie wir es früher nannten, das System nach jeder Veränderung im Phasenraum „wiederfinden" lassen. Die Teilchenzahlen der Elementarbestandteile, die die verlangte Eigenschaft haben (wir denken im Extremfall an Elektronen und Atomkerne als unveränderliche Elementarbestandteile, also an den früher sogenannten „Kernphasenraum"), bezeichnen wir mit n_1, n_2 .... n_i. Das Gesamtsystem kann entweder in verschiedene räumlich nebeneinanderliegende Phasen getrennt sein oder makroskopisch homogen, oder kolloidal, mit Teilchen von beliebiger meßbarer Größe; es können Grenzflächen zwischen zwei homogenen Phasen eine merkbare Rolle spielen, es können äußere Kräfte wirken, kurz, es bestehen keinerlei Einschränkungen der Betrachtung.

Die Veränderungen, die uns besonders interessieren, sind: Übergang von Elementarteilchen, entweder einzeln oder in irgendwelchen Molekulargruppierungen, aus einer Phase in die andere; Umgruppierungen der Elementarbestandteile zu andersartigen Molekülen innerhalb jeder Phase; Veränderung der Größe kolloidaler Teilchen; Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Grenzflächen usw.

Irgendwelche speziellen Variabeln, die alle diese Ändederungen kennzeichnen, brauchen wir für die folgende Betrachtung nicht einzuführen. Die einzigen Voraussetzungen, die wir brauchen, sind die, daß für *jeden der zu betrachtenden Zustände* eine *formale* Entropiedefinition auf statistischer Grundlage möglich ist, daß also das Differential der benutzten statistischen Funktion in allen zu betrachtenden Fällen die Form des Entropiedifferentials hat. Und ferner, daß in den Gesamtsystemen bei jeder Veränderung nirgends ein passiver Widerstand oder eine Trennung durch Wände eintritt, die das Durchlaufen aller durch Vertauschbarkeit der Elementarteilchen auseinander hervorgehenden Zustände verhindert.

Um den nächsten Schritt vorwärts machen zu können, müssen wir nun hier irgendwelche speziellen Annahmen über die statistischen Ausdrücke für die zu behandelnden thermo-

dynamischen Funktionen, insbesondere die Entropie, einführen. Am nächsten läge hier, entsprechend dem Boltzmannschen Prinzip, die schon oben bei der Definition der „formalen Entropie" benutzte Bestimmung durch das Phasenvolum im γ-Raum, das von dem System in dem betreffenden Spezialzustand eingenommen wird. Es ist jedoch bekannt, daß für die Entropie eine ganze Anzahl anscheinend vollständig verschiedener, in Wirklichkeit aber unter Voraussetzung großer Teilchenzahlen identisch ineinander überführbarer Ausdrücke existieren, die zudem in der klassischen und Quantentheorie verschieden sind. Würden wir nun einen einzelnen solchen Ausdruck einführen, so würden unsere Überlegungen an Funktionalabhängigkeiten gebunden erscheinen, die in Wirklichkeit nichts damit zu tun haben. Wir wollen daher eine allen diesen speziellen Theorien gemeinsame Form einer statistischen Funktion herausgreifen, deren Logarithmus die Entropie oder freie Energie proportional zu setzen ist, nämlich die Form

$$\int f d\tau, \tag{1}$$

wobei $d\tau$ ein Element des universellen Phasenraums, f eine beliebige (z. B. auch durch Quantenbedingungen zellenartig gestaltete) Verteilungsfunktion (Funktion sämtlicher Koordinaten und Impulse des Systems, eventuell auch eine Konstante) bedeutet und das Integral über gewisse Grenzen des Phasenraums erstreckt wird, die einerseits durch die äußeren Variabeln (Energie, Volumen usw.), andererseits durch den herausgegriffenen inneren Spezialzustand[1]) in dem allgemeinsten oben erörterten Sinne gegeben sind.

Ohne nun über die Art der Funktion f und die Grenzen des Phasenraumes irgend etwas Näheres vorauszusetzen, kann man eine ganz allgemeine Beziehung aufstellen, die das obige Integral erfüllen muß, und die nur darauf beruht, daß das System aus Gruppen gleichartiger Elementarteilchen gebildet wird.

Sei irgendein unter den gegebenen Bedingungen möglicher Momentanzustand des Systems gegeben und durch einen be-

1) Wir unterscheiden den durch „makroskopische" Bedingungen gegebenen *Spezialzustand* von dem gleich einzuführenden, nur der „mikroskopischen" Untersuchung zugänglichen *Momentanzustand* eines Systems.

stimmten Punkt im Gesamtphasenraum (γ-Raum) charakterisiert. Dann gehören zu diesem Punkt noch $n_1!$ andere Punkte im γ-Raum, in denen der Momentanzustand des Systems genau derselbe ist wie im ersten Fall, nur daß die verschiedenen Elementarteilchen der Gruppe 1 ihre Rolle miteinander vertauscht haben. Mögen nun die Bedingungen, die den herausgegriffenen Spezialzustand des Systems charakterisieren, so allgemein oder so speziell sein wie sie wollen, immer werden zu dem durch makroskopische Bedingungen definierten Zustand *sämtliche* durch Vertauschung gleicher Elementarteilchen (zunächst von der Sorte 1) auseinander hervorgehenden Momentanzustände gehören müssen.

Weiter: wenn sich so der einzelne Phasen*punkt* im γ-Raum gewissermaßen $n_1!$-fach spiegelt, so gilt das gleiche für jede durch die *Bahn* des Systems im γ-Raum dargestellte Kontinuität von Phasenpunkten und ebenso für die mittlere Verteilung dieser Bahnen; und die durch Spiegelung entstandenen neuen Bahnen sind ebenfalls mechanisch mögliche Bahnen, und die Gesetze, die die mittlere Dichte und Verteilung dieser Bahnen im zuerst hervorgehobenen Teil des Raumes bestimmen, sind in den „gespiegelten" Teilen des γ-Raumes genau dieselben, so daß man, wenn man genügend lange Zeiten betrachtet, annehmen kann, durch Untersuchung eines einzigen der $n_1!$-Spiegelbilder des Phasenraumes das statistische Verhalten des Systems vollständig bestimmt zu haben; mit anderen Worten, auch die durch die mittlere „Verteilung" des Systems im γ-Raum bestimmte Funktion f wird in allen gespiegelten Teilen des γ-Raumes dieselbe sein.

Nun gilt aber das Gesagte nicht nur für Elementarteilchen der Sorte 1, die miteinander vertauscht werden, sondern ebenso für jede beliebige Teilchenart i, und wir erhalten im ganzen

$$n_1!\ n_2! \ldots . n_i! = \prod_{i=1}^{i} n_i!$$

Spiegelungen im Phasenraum.

Dadurch ist der Begriff eines „reduzierten Phasenraumes" bestimmt, dessen Grenzen, außer durch die äußeren oder inneren makroskopischen Bedingungen, dadurch gegeben sind, daß der charakterisierende Phasenpunkt des Systems beim Durchschreiten dieser Grenze einen Momentanzustand annehmen

würde, der sich von den innerhalb des reduzierten Phasenraumes gelegenen Phasenpunkten nur durch Vertauschung der Koordinaten und Impulse zweier gleichartiger Teilchen unterscheidet.[1])

Legen wir den Begriff dieses reduzierten Phasenraumes zugrunde und außerdem die Tatsache, daß die Funktion f bei jeder „Spiegelung" unverändert bleibt, so können wir das Integral, das über den *ganzen* durch den Spezialzustand des Systems bestimmten γ-Raum zu erstrecken ist, als ein Vielfaches desselben Integrals, über den reduzierten Phasenraum erstreckt, darstellen.

$$\int\limits_{\text{total}} f\,d\tau = \prod_{i=1}^{i} n_i! \cdot \int\limits_{\text{red}} f\,d\tau. \tag{2}$$

Und machen wir jetzt von der Voraussetzung Gebrauch, daß sich die zu bestimmenden thermodynamischen Funktionen (insbesondere Entropie, freie Energie) durch den Logarithmus des Integrals (2) darstellen lassen, so erhalten wir für diese Funktion eine Darstellung proportional

$$\sum_{i=1}^{i} \ln(n_i!) + \ln \int\limits_{\text{red}} f\,d\tau, \tag{3}$$

oder, unter Benutzung der Stirlingschen Formel

$$\ln n! = n \ln n - n,$$

die Form:

$$\sum_{i=1}^{i} (n_i \ln n_i - n_i) + \ln \int\limits_{\text{red}} f\,d\tau. \tag{4}$$

Für das weitere ist die Umformung (4) nicht wichtig, wir können ebensogut bei der Form (3) stehen bleiben.

---

1) Man wird vielleicht beanstanden, daß durch diese Festsetzung die absolute Lage der Grenze eines einzelnen reduzierten Phasenraumes im gesamten γ-Raum noch keineswegs eindeutig festgelegt wird. Das entspricht aber den tatsächlichen Verhältnissen; die Abgrenzung läßt sich auf sehr viele gleichberechtigte Arten vornehmen. Bei zwei starr miteinander verbundenen in einer Ebene rotierenden gleichen Atomen kann man z. B. die eine Winkelbegrenzung bei einem beliebigen Azimut festlegen; die andere Grenze ist dann durch das um π größere Azimut gegeben.

Nach Gl. (3) zerfallen die thermodynamischen Funktionen der Form (1) für jeden der gekennzeichneten Spezialzustände in zwei Glieder, von denen das zweite von den Spezialwerten der thermodynamischen Variabeln des Systems abhängig ist, das erste nicht. Solange also, wie es der Plan der ganzen Betrachtung ist, nur verschiedene Spezialzustände des Gesamtsystems miteinander verglichen werden, ist es vollkommen bedeutungslos, ob man Entropie und freie Energie durch den ganzen Ausdruck (3) darstellt oder nur durch seinen zweiten Teil, d. h. man kann in solchen Fällen anstelle des ganzen Phasenraumes mit seinen vielfachen „Spiegelungen" gleicher Bereiche auch nur einen einzigen solchen Bereich betrachten und für diesen dieselben statistischen Ansätze für die thermodynamischen Funktionen machen, wie sie bei mechanischen Problemen geläufig sind. Oder im Anschluß an eine schon früher benutzte Ausdrucksweise[1]), nur noch in wesentlich verallgemeinertem Sinn:

Bei der statistischen Berechnung thermodynamischer Funktionen jedes beliebigen thermodynamischen Spezialzustandes eines physikalisch-chemischen Systems kann man, ohne einen Fehler zu begehen, „die Vertauschbarkeit gleicher Teilchen unterschlagen".

Geht man von diesem Satz aus, so lassen sich alle Zweifel, die in einem System der betrachteten Art (ohne passive Widerstände und ohne Wände) in bezug auf die Bewertung der Vertauschbarkeit gleicher Teilchen auftreten, auf einheitlicher Grundlage beurteilen und beseitigen. Besteht insbesondere das System aus mehreren räumlich nebeneinander liegenden Phasen, zwischen denen keine Wechselwirkung besteht, so daß, nach bekannten Regeln, der Ausdruck (1) in mehrere gleichartige Faktoren von derselben Form wie (1) zerfällt (vgl. dazu § 4), so bedeutet die Einführung des reduzierten Phasenraums für das Gesamtsystem, daß sowohl die Vertauschungen gleicher Teilchen von einer Phase zur anderen wie auch innerhalb derselben Phase unterschlagen werden müssen; ist nun, wie das z. B. bei der klassischen Berechnung derartiger Integrale für einatomige Gase der Fall ist, statistisch für eine der angenommenen Teilphasen zunächst das unreduzierte Integral gegeben, so hat man sich durch Division mit $n_i^g!$ (n_i^g sei hier die Zahl

1) „Quantengewichte" II.

der Atome i in der Gasphase g) auf den reduzierten Phasenraum zu beschränken, was in dem Ausdruck für die Entropie und freie Energie dem Auftreten eines Gliedes der Form $n \ln n - n$ (hier $n_i^g \ln n_i^g - n_i^g$) entspricht. Dieses Glied ist aber jetzt nicht, wie die entsprechenden Glieder unserer allgemeinen Betrachtung, bei jeder Veränderung innerhalb des Gesamtsystems konstant, sondern mit der Teilchenzahl der Phase g variabel und stellt eine der wichtigsten Abhängigkeiten der thermodynamischen Funktionen von der Teilchenzahl dar.

Außerdem ist dies Glied auch nicht positiv, drückt keine Vervielfachung aus, wie die $n \ln n$-Glieder des Ausdruckes (4)[1]), sondern bedeutet eine Einschränkung, eine Reduktion. Daß entsprechende Glieder in der Entropie des festen Körpers beim absoluten Nullpunkt *nicht* auftreten, hängt einfach damit zusammen, daß hier von vornherein nur der reduzierte Phasenraum betrachtet und für ihn auf Grund quantentheoretischer Vorstellungen die bekannte einfachste Annahme gemacht wird

Gleiche Betrachtungen gelten, wenn das Phasenintegral (1) aus irgendeinem andern Grunde in gleichartige Teilintegrale zerfällt, z. B. wenn in einer Gasphase verschiedene voneinander unabhängige Gase vorhanden sind. Auf diesen Fall bezieht sich die vielfach zitierte Untersuchung von Ehrenfest und Trkal.

Ganz andersartige Vertauschbarkeitsfragen treten bei rotierenden Gebilden mit paarweise gleichen Bestandteilen auf. Über diese Fragen, soweit sie das klassische Gebiet betreffen, ist erst neuerdings von Tetrode[2]) und Ehrenfest und Trkal (a. a. O.) Klarheit geschaffen worden, und ich selbst habe schon in einer Notiz[3]) auf die Behandlung dieser Fragen auf Grund des oben angegebenen Vertauschbarkeitssatzes hingewiesen. Besonders interessant werden diese Probleme, wenn es sich um quantenhafte Rotation (z. B. des H_2-Moleküls) handelt; hier gehört nämlich *innerhalb derselben Quantenbahn* ein Teil des

---

1) Eine Vervielfachung, wohlgemerkt, immer nur gegenüber dem *reduzierten* Phasenintegral! Wird von vornherein das Gesamtphasenintegral ausgerechnet, wie bei einatomigen Gasen, so treten diese Vervielfachungsglieder nicht explizit in Erscheinung.

2) H. Tetrode, a. a. O.

3) „Quantengewicht" II.

Umlaufes (z. B. von 0 bis π) dem reduzierten Phasenraum an, während der andere Teil (π bis 2π) bereits in einen Teil des Phasenraumes hineinreicht, der durch „Spiegelung" aus dem reduzierten Phasenraum hervorgegangen ist. *Hier geht also die Grenze des reduzierten Phasenraumes durch die Mitte einer Quantenzelle hindurch,* die Quantenzelle wird halbiert, und damit treten, in einem später zu erläuternden Sinne, „halbe Gewichte" in die Berechnung der statistischen Funktionen ein.

(Nur in Paranthese sei schließlich noch bemerkt, daß die in diesen Regeln scheinbar enthaltene statistische „Minderbewertung" des Phasenraums gleichatomiger Moleküle gegenüber dem Phasenraum ungleichatomiger Moleküle sich natürlich auch vom Reaktionsstandpunkt verstehen lassen muß, es muß irgendwie in den Bildungsmöglichkeiten der beiden Produkte beim Zusammentreffen der Einzelatome ein Unterschied bestehen. Dieser Unterschied ist jedoch, wie die statistische Betrachtung lehrt, aus der Untersuchung der verschiedenen Möglichkeiten der gegenseitigen Orientierung der beiden Atome heraus nicht zu verstehen, es muß vielmehr immer der Gesamtphasenraum betrachtet und das Auftreten aller möglichen Kombinationen, auch von Phase zu Phase, diskutiert werden. In der Tat ist ja die Einführung des reduzierten Phasenraumes, die diese Berechnungen vom statistischen Standpunkt am einfachsten gestaltet, nach dem bisherigen nur ein erlaubter, aber nicht notwendiger Kunstgriff; würde statt dessen der Gesamtphasenraum betrachtet, so wäre zwischen der Wahrscheinlichkeit der Rotationszustände von gleichatomigen und ungleichatomigen Molekülen kein Unterschied.) [1])

Diese Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, daß in Systemen, die dem Austausch gleicher Teilchen keinerlei Hemmungen entgegensetzen, die Bestimmung der Phasenintegrale der Form (1) nach den bisher bewährten Gesichtspunkten der Statistik zu ganz bestimmten Ausdrücken führt, die, wie wir weiter konstatieren, mit den entsprechenden thermodynamischen

1) Bei gleichatomigen Molekülen würden zwar die beiden Hälften eines vollständigen Rotationsumlaufs in zwei verschiedene Kammern des Phasenraums fallen, aber im unreduzierten Phasenraum im ganzen ebensoviel Platz einnehmen, wie der vollständige Umlauf eines Moleküls mit ungleichartigen Atomen.

Ausdrücken — soweit sie explicit aufstellbar sind — bei allen Änderungen innerhalb des Systems identisch sind und die formal mit ihnen *vollkommen* identisch werden, wenn nur der reduzierte Phasenraum statt des Gesamtphasenraumes betrachtet wird, also die Glieder, die die konstanten Teilchenzahlen enthalten, weggelassen werden. Immer aber liegt dieser Betrachtung die Annahme zugrunde, daß in Wirklichkeit das System alle reduzierten „Kammern" des γ-Raumes hemmungslos durchlaufen kann, und gerade aus dieser Annahme folgt die Berechtigung, sich in *allen* Fällen, bei Untersuchung *jedes* Spezialzustandes, mit der Betrachtung des reduzierten Phasenraumes zu begnügen.

Was geschieht nun aber, wenn durch irgendwelche Hemmungen (Reaktionswiderstände oder Wände) der Austausch von Teilchen auf gewisse Teilgruppen $\alpha, \beta \ldots$ der Elementarteilchen beschränkt ist, während *zwischen* diesen Teilgruppen ein Austausch während der ganzen Beobachtungsdauer in Wirklichkeit nicht stattfindet? Offenbar ändert sich dann im Gesamtphasenraum das Bild der durchschnittlichen Verteilung der Systempunkte (γ-Punkte) in ganz fundamentaler Weise; anstatt daß alle durch „Spiegelung" auseinander hervorgehenden Kammern in derselben Weise mit Phasenpunkten erfüllt sind, gilt dies nunmehr nur noch für eine beschränkte Anzahl von Kammern, während andere vollständig leer bleiben. Würde man nun formal den Ansatz (1) für die dieser partiellen Erfüllung entsprechende Funktion f im γ-Raum beibehalten, so würden die reduzierten Phasenintegrale statt mit den Faktoren $n_i!$ mit den bedeutend kleineren und dazu je nach dem Umfang der Teilchengruppen α, β usw. variabeln Ausdrücken $n_{i\alpha}!\ n_{i\beta}! \ldots$ auftreten und somit bei Logarithmierung für die Entropie und freie Energie Ausdrücke ergeben, die von dem Ausdruck (4) um entscheidende (variable) Beträge differieren würden ($n_{i\alpha}$ Zahl der Elementarteilchen der Sorte i in der Gruppe α). In Wirklichkeit besteht jedoch eine solche Abhängigkeit der Entropie und freien Energie von Hemmungen im Austausch gleicher Teilchen *nicht*, und es entsteht nun die Aufgabe, den Fehler in den Voraussetzungen zu finden.

Um möglichst radikal vorzugehen, betrachten wir zunächst den Fall, daß ein Austausch der Elementarteilchen in gewissen

durch äußere Bedingungen festgelegten Zuständen des Systems nur innerhalb einer makroskopisch unmeßbar kleinen Teilgruppe (etwa innerhalb eines Moleküls) möglich sei. Dies möge für beliebig viele verschiedene Teilgruppen (Moleküle) gelten. In solchen Fällen ist das System offenbar durch eine außerordentlich spezielle Auswahl der durch Vertauschung auseinander hervorgehenden „Kammern" des γ-Raumes charakterisiert, auch dann, wenn, wie wir der Allgemeinheit halber annehmen wollen, auch gleichzeitig Gruppen vorhanden sind, in denen weit allgemeinere Austauschmöglichkeiten bestehen. Weshalb nun in solchen Fällen, wo der Zustand, wenigstens teilweise, durch eine makroskopisch nicht festzulegende Auswahl aus den „Kammern" charakterisiert ist, der Ansatz (1) für die statistischen Funktionen zu einem mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Ergebnis führt, ist verhältnismäßig leicht einzusehen: das Integral (1) hat in solchen Fällen gar nicht den *formalen* Charakter einer Entropie (oder freien Energie), sondern die Änderungen sind durch Änderungen *mikroskopischer* Variabler charakterisiert; in den Arbeitsgliedern, wenn sie sich überhaupt aufstellen lassen, treten mikroskopische statt makroskopische Differentiale auf, es ist hier also von vornherein zu erwarten, daß die Beibehaltung der Form (1) zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt.

Dieser Ausweg aus dem Dilemma besteht jedoch *nicht*, wenn die Teilgruppen des Systems, innerhalb deren eine Vertauschbarkeit möglich ist, makroskopisch feststellbaren Mengen entsprechen. Hier wollen wir nun die weiteren Überlegungen an ein sehr einfaches und leicht zu verallgemeinerndes Beispiel anknüpfen. Wir denken uns ein homogenes Gas mit im ganzen n Molekeln, das durch eine Wand in zwei Teile geteilt und durch Zurückschieben dieser Wand zur Wiedervereinigung gebracht werden kann. Wir nehmen die Gasmolekeln einatomig, ohne innere Freiheitsgrade an, kurz ein statistisch vollkommen übersehbarer Fall. Betrachten wir nun die Wirkung beispielsweise der Beseitigung der Wand, also der Wiedervereinigung der getrennten Teile des Gases, im γ-Raum. Vor der Vereinigung können nur Teilchen der Hälfte I untereinander und die Teilchen der Hälfte II untereinander ihre Rolle vertauschen; man würde also hier, unter

Benutzung des Ansatzes (1) Glieder erhalten, in denen der reduzierte, also der durch $n!$ dividierte Gesamtphasenraum, mit den Faktoren $n_{\mathrm{I}}!$ und $n_{\mathrm{II}}!$ multipliziert auftritt. Nach der Vereinigung ist dagegen der unreduzierte Gesamtphasenraum zu berücksichtigen, da jetzt alle „Kammern" des γ-Raumes gleichmäßig erfüllt werden. In der Entropie und freien Energie bedeutet das Unterschiede, die der Differenz

$$n \ln n - (n_{\mathrm{I}} \ln n_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}} \ln n_{\mathrm{II}})$$

proportional sind, oder auch, wenn man berücksichtigt, daß die Teilvolumina $V_{\mathrm{I}} : V_{\mathrm{II}} : V$ sich wie $n_{\mathrm{I}} : n_{\mathrm{II}} : n$ verhalten, und $n = n_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}}$ benutzt, Glieder der Form:

$$\begin{aligned} &n_{\mathrm{I}} \ln n + n_{\mathrm{II}} \ln n - (n_{\mathrm{I}} \ln n_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}} \ln n_{\mathrm{II}}) \\ &= n_{\mathrm{I}} \ln \frac{V}{V_{\mathrm{I}}} + n_{\mathrm{II}} \ln \frac{V}{V_{\mathrm{II}}}. \end{aligned}$$

Das sind Diffusionsarbeiten von bekannter Form, die beliebig große makroskopische Werte annehmen können.

In Wirklichkeit hat sich jedoch durch die Beseitigung der Wand die Entropie, die freie Energie des Gesamtsystems überhaupt nicht merklich geändert. Weshalb ist hier der Ansatz (1) „falsch"?

Daß eine zu spezielle Charakterisierung der in Betracht kommenden „Kammern" des γ-Raumes hier nicht daran Schuld ist, sieht man sofort, wenn man sich die Teilchen der Sorte I und II tatsächlich verschieden, jedoch von praktisch gleicher Masse und nicht miteinander reagierend denkt, und außerdem die Annahme des idealen Gaszustandes für das Gemenge einführt. Dann läßt sich, ebenso wie bei einem einheitlichen Gas, der Zustand der Vereinigung aus dem Zustand der Trennung in I und II dadurch im γ-Raum reproduzieren, daß man völlige Vertauschbarkeit der Teilchen I und II untereinander und gegenseitig annimmt, anstelle der vorher nur vorhandenen Vertauschbarkeit von I untereinander und von II untereinander; der Unterschied der statistischen Funktion ergibt sich ebenso wie nach der obigen Berechnung, und diese Berechnung stimmt, d. h. sie gibt Unterschiede der Entropie und freien Energie wieder, die sich mit geeigneten Mitteln technisch nachprüfen

und bestätigen lassen.[1]) Denkt man sich nun auch bei dem homogenen Gase die Teilchen, die zuerst in I und II waren, im ganzen Verlauf des weiteren Vorganges hervorgehoben (etwa I rot und II blau „angestrichen"), so ist, soweit die formale Definition in Frage kommt, durchaus kein Unterschied in der statistischen Berechnungsweise des Integrals (1) in beiden Fällen zu machen. Der Unterschied ist vielmehr rein technischer Natur: es gibt prinzipiell kein Mittel, die Vereinigung gleicher Gasmassen reversibel durchzuführen. Es ist also ein Widerspruch mit unserer *technischen* Entropiedefinition, der hier auftritt. Man erkennt, daß unter Benutzung dieser Gedankengänge die Grenze des berühmten Gibbsschen Paradoxon etwas verschoben werden kann. Wenn zwei ähnliche Stoffe von praktisch gleichem Molekulargewicht im Gaszustand nebeneinander auftreten, die man bei allen Prozessen, die man mit ihnen vornimmt, auf keine Weise reversibel trennen und wieder vereinigen kann, so liegt vom praktischen Standpunkt der Fall offenbar genau so, als ob es sich um einen einzigen homogenen Stoff handelte. (Diese Behauptung wird ausgiebig bestätigt dadurch, daß man bisher, ohne jemals auf Widersprüche zu stoßen, mit allen Elementen als homogenen Gebilden gerechnet hat, während es sich bekanntlich fast immer um Isotopengemische handelt, die in gleicher Zusammensetzung alle Reaktionen mitmachen.)

Wir haben dieses Beispiel (Beseitigung einer Trennungswand in einem homogenen Gase) herangezogen, um zu zeigen, daß durch veränderte Vertauschbarkeit, durch veränderte Ausfüllung der Kammern des Phasenraumes unter Umständen Änderungen einer statistischen Entropiefunktion bedingt sein können, die bekannten Arbeitsausdrücken entsprechen. Wir wollten dadurch einer allzu oberflächlichen Lösung unseres Widerspruches zwischen Phasenraumausfüllung im γ-Raum und technisch

1) Diese Berechnung von Diffusionsarbeiten aus der Annahme veränderter Vertauschbarkeiten im γ-Raum, die durch unseren Gedankengang nahegelegt wird, erscheint zwar etwas fremdartig, doch kann man sich leicht überzeugen, daß das Bild im γ-Raum sich mit dem deckt, das man durch Ausdehnung der beiden Teilsorten über das ganze Gasvolumen erhielte. Und zwar gilt das auch dann, wenn beide Teilchensorten nicht gleichartig sind.

auswertbarer Entropie begegnen, die darin bestehen könnte, daß man dem mit (variabler) Vertauschbarkeit gleicher Teilchen gebildeten Phasenintegral (1) von vornherein die formalen Eigenschaften einer Entropie aberkennt, die betreffenden Zustände für zu speziell erklärt, als daß ihnen eine Entropie zugeschrieben werden könnte. Nachdem wir uns diesen einfachen Ausweg abgeschnitten haben, ist es jedoch erlaubt folgende Betrachtung anzustellen:

In Systemen mit vielen gleichen Teilchen erfolgt im γ-Raum bei Änderung äußerer Umstände die Änderung der Verteilung des Bildpunktes im *reduzierten* γ-Raum und die Änderung der Verteilung auf die einzelnen *Kammern* des γ-Raumes doch in sehr verschiedener Weise. Während man annehmen kann, daß bei jeder nicht allzu raschen Veränderung das Phasenvolum des *reduzierten* γ-Raumes immer so rasch und vielseitig durchlaufen wird, daß die mittlere Energie und die mittleren äußeren Kräfte des Systems einen eindeutigen Wert erhalten, findet eine solche Eindeutigkeit der Ausfüllung der *verschiedenen Kammern* des Phasenraumes während äußerer Veränderungen *nicht* statt; schon bei prinzipiell hemmungslosen Systemen kommt ja unter Umständen (man denke z. B. an den Platzwechsel der Atome in festen Körpern von tieferer Temperatur) der Fall vor, daß während der Beobachtungszeiten längst nicht alle prinzipiell möglichen Vertauschbarkeiten eintreten, also nicht alle „offenen" Kammern des Phasenraumes durchlaufen werden. Die „Wahrscheinlichkeit", die „Häufigkeit" eines Zustandes, gemessen durch die Zahl der von ihm erfüllten Kammern im γ-Raum, verliert also hier ihre eindeutige Bestimmtheit, sie hängt von der Dauer ab, mit der man in jedem Zwischenzustand verweilt. Wenn es nun, wie wir wissen, möglich ist im Laufe der Veränderungen des Systems zu Zuständen übergehen, in denen eine zufällig während der Veränderung vorhandene Ausfüllung der Kammern des γ-Raumes dadurch fixiert wird, daß für den Übergang zwischen gewissen Teilgruppen Hemmungen eintreten, die einen gegenseitigen Austausch der Teilchen dieser Gruppe während der Beobachtungszeiten *überhaupt* ausschließen, so sind wir damit *zwangsweise auf „zu kurze" Beobachtungsdauern angewiesen, um zu eindeutigen Häufigkeiten gelangen zu können.* (Ein solcher Einwand spielt, wie die genauere Analyse zeigt, auch bei der oben betrachteten

Selbstdiffussion eines homogenen Gases eine Rolle; läßt man den Prozeß nicht wirklich unter Benutzung semipermeabler Wände vor sich gehen, die während der Ausbreitung der Teilgase über das Gesamtvolum in jedem Zwischenzustand einen völligen Austausch der Teilchen der Sorte I untereinander und der Sorte II untereinander ohne entsprechenden vollständigen Austausch von I und II gegenseitig ermöglichen, so nimmt das Phasenintegral während des Vorganges nicht entsprechend der geleisteten (hypothetischen) Diffussionsarbeit zu, sondern bleibt im wesentlichen konstant. Auch hier hängt also die aus der Änderung des Phasenintegrals zu berechnende Diffusionsarbeit von dem genauen Modus des Vorganges ab, und wir finden daß das Bild im Phasenraum, das wir uns durch „Hervorhebung" der Teilchen I und II, Annahme völliger Vertauschbarkeit von I und II untereinander und allmählich (mit der Ausdehnung über das Gesamtvolum) zunehmender Vertauschbarkeit von I und II gegenseitig gemacht haben, gegenüber der tatsächlichen Erfüllung des Phasenraumes während des Vorganges, falls keine semipermeablen Wände benutzt werden können, in bestimmter Weise gefälscht ist.[1])

Unter diesen Umständen würden wir bei Systemen mit Austauschhemmungen darauf verzichten müssen, überhaupt Zustandsintegrale der Form (1) im Gesamtphasenraum zu finden, die durch die mit dem System vorgenommenen äußeren Änderungen eindeutig bestimmt sind, wenn nicht hier ebenso, wie bei dem völlig ungehemmten System, eine Zerlegung in zwei Glieder gelänge, von denen eines nur von der Erfüllung des reduzierten Zustandsraumes abhängt, während das andere durch eine — je nach den äußeren und inneren Umständen sowie nach der Beobachtungsdauer sehr willkürlich wechselnde — Vertausch-

1) Auch bei der Diffusion zweier Isotope ineinander ohne semipermeable Wände wird übrigens unser Bild in derselben Weise gefälscht sein, jedoch nur in bezug auf die Vertauschbarkeit der Teilchen I untereinander und II untereinander, die während des Diffussionsvorganges nicht in dem angenommenen Maße vorhanden sein wird, während allerdings in bezug auf die *gegenseitige* Vertauschbarkeit, die allein für die wirklich zu gewinnende Arbeit in Frage kommt, eine mit der Diffussion stetig fortschreitende Erfüllung der Kammern des γ-Raumes vorhanden sein wird, die der Änderung einer u. U. technisch auswertbaren Entropie entspricht.

barkeitszahl gegeben ist.[1]) Von diesen beiden Gliedern ist das erste, wie wir schon oben gemerkt haben, auch bei verhältnismäßig raschen Veränderungen als durch den äußeren Zustand des Systems eindeutig bestimmt anzusehen und steht nach den bekannten statistischen Betrachtungen mit der mittleren Energie und den mittleren äußeren Arbeiten sowie der Temperatur des Systems in den bekannten Differentialbeziehungen; dem zweiten Glied entsprechen u. U. gewisse Glieder, die sich als Arbeiten deuten lassen, in anderen Fällen nicht, es ist von „Hervorhebungen“ und Beobachtungsdauer abhängig, kurz es besitzt keine einfach anzugebende physikalische Bedeutung. Berücksichtigen wir nun, daß die mittlere Gesamtenergie des Systems von der Zahl der ausgefüllten Kammeren unabhängig ist (da die Energiefunktion ja in jeder Kammer dieselbe ist), und ebenso die anderen Arbeiten, die auf äußeren Kräften oder chemischen Umsetzungen (ausschließlich der Vertauschung gleicher Teilchen) beruhen; berücksichtigen wir ferner, daß die etwa aus der veränderten Vertauschbarkeit gleicher Teilchen berechneten Arbeiten in Wirklichkeit wegen der technischen Unmöglichkeit einer reversiblen Führung des Vorganges nicht in Erscheinung treten: so ist damit aus dem Gesamtphasenintegral (1), ebenso wie in dem früher betrachteten Fall der hemmungslosen Vertauchbarkeit, ein reduziertes Zustandsintegral abgeschält, das mit der technisch meßbaren Arbeit und der Gesamtenergie, und somit auch den Wärmeeffekten in der bekannten Entropiebeziehung steht, und wir können nunmehr den Satz formulieren:

In Systemen, die aus endlichen Mengen gleicher Elementarbestandteile gebildet werden und in denen der Austausch dieser Teilchen miteinander nur innerhalb gewisser Teilgruppen des Systems vor sich gehen kann, erhält man auf statistischem Wege dann und nur dann richtige, d. h. mit den technischen Ergebnissen übereinstimmende Ausdrücke für Entropie und freie Energie, wenn man in allen Fällen die Vertauschbarkeit gleicher Teilchen unterschlägt,

1) Diese Einteilung scheint vorauszusetzen, daß, *wenn* eine Kammer überhaupt von dem Systempunkt berührt wird, sie von ihm in derselben Weise ausgefüllt wird, wie alle anderen vom Systempunkt berührten Kammern. Wir wollen diese Voraussetzung hier einführen, glauben allerdings, daß sie in dieser Strenge für die Ableitung des folgenden in Wirklichkeit nicht nötig ist.

d. h. das Integral nur über den reduzierten Phasenraum erstreckt, ganz gleichgültig wie viel Kammern des γ-Raumes in Wirklichkeit von Systempunkten durchlaufen werden.

Damit scheint, und zwar immerhin auf Grund etwas tieferer Einblicke, eine Lösung des schwierigen Vertauschbarkeitsproblems gegeben zu sein, die auch die bisher in der Literatur noch weniger behandelten Fälle betrifft, wo es sich nicht um die Vertauschung gleicher Teilchen eines einatomigen Gases handelt, sondern z. B. um Vertauschung von Elektronen innerhalb eines Atoms, innerhalb eines Kristalls usw.

Nur *eine* Anmerkung zu dem Problem scheint mir noch notwendig. Es handelt sich um die Frage: wie stellt sich die chemische Thermodynamik, soweit sie *nicht* auf statistischer Grundlage beruht, zu den Vertauschbarkeitsproblemen?

Die Fragestellung wird zunächst sonderbar erscheinen, da man es in der reinen Thermodynamik ja nie mit einer Anzahl durch Vertauschung aus einander hervorgehender gleichwertiger Mikrozustände zu tun hat, sondern immer nur mit Änderungen von makroskopischen Eigenschaften des Systems. Trotzdem scheint mir auch hier das Problem, wenn auch versteckt und bisher übersehen, vorzuliegen und durch eine stillschweigende Zusatzannahme erledigt worden zu sein, die, bei genauer Betrachtung, erst die Anschauung rechtfertigt, daß auch Systeme mit chemischen Veränderungen als thermodynamische betrachtet werden können, d. h. als solche, deren Zustand reversibel verändert werden kann, wobei zugleich alle Wirkungen auf die Umgebung entweder Arbeits- oder Wärmecharakter haben.

Man errät, daß es sich um den Reversibilitätsbegriff handelt, der ja auch bei der statistischen Beurteilung der Entropieänderung bei Vermischung gleicher Teilchen anscheinend die ausschlaggebende Rolle spielt. Bei der thermodynamisch-chemischen Betrachtung läßt sich nun in der Tat auch alles, was über die gewöhnliche, nicht chemische Thermodynamik hinausgeht, auf den Prozeß der Vereinigung vorher getrennter gleichartiger Teilchen zurückführen, die sogar in den beiden zu vereinigenden Systemen unter den gleichen Bedingungen (z. B. als Gas von gleichem Druck und gleicher Temperatur) vorhanden sein können.

Man sieht dies ein, wenn man z. B. den gebräuchlichsten ideellen Weg zur reversiblen chemischen Vereinigung zweier

Systeme verfolgt, der darin besteht, daß man, zunächst durch Arbeits- und Wärmeleistungen an den beiden getrennten Teilsystemen, die von dem einen System ins andere zu bringenden Bestandteile in Gasform und auf gleichen Partialdruck bringt, dann durch semipermeable Wände hindurch die unter gleichen Bedingungen stehenden gleichen Gassorten beider Systeme miteinander in Verbindung treten läßt und schließlich die Verbindung beider Systeme wieder aufhebt und an den Teilsystemen neue Änderungen hervorbringt, die wieder nur mit Arbeits- oder Wärmeeffekten verbunden sind.

Das Neue, das „Nichtthermodynamische" an dem ganzen Vorgang, was ihn von gewöhnlichen thermodynamischen Änderungen unterscheidet, ist offenbar nur die Vereinigung und Trennung von gleichen Systemteilen, wobei es nach meiner Ansicht irrelevant ist, ob diese Vereinigung durch eine semipermeable Wand (die ja nur die gleichzeitige ungewollte Vereinigung anderer Teilchen verhindern soll) erfolgt oder durch Herstellung einer direkten Kommunikation zwischen den gleichen Gasarten beider Systeme. Dieser Prozess: Aufhebung oder Einführung einer Trennung in einem homogenen Gase, ist es also, der auch in den Ableitungen der chemischen Thermodynamik eine ausschlaggebende Rolle spielt, und da man diesen Prozess aus der sonstigen Thermodynamik noch nicht kennt, muß man etwas über ihn *voraussetzen*: man muß voraussetzen, daß das ein Prozeß ist, der an sich mit keinen Arbeits- und Wärmewirkungen auf die Umgebung verknüpft ist (— dies läßt sich natürlich experimentell prüfen —) *und daß dieser Prozeß reversibel ist.*

Diese zweite Annahme läßt sich durch Untersuchung der äußeren Wirkungen nicht nachprüfen, sondern nur durch Untersuchung des Systems selbst vor und nach der Vereinigung, und man sieht, daß hier genau so wie bei unseren früheren Betrachtungen (S. 528) gewisse technisch nicht ausgewertete Entropiezunahmen, also Irreversibilitäten mit unterlaufen könnten, die, wenn sie unbemerkt blieben, die Änderungen der Entropie und freien Energie kleiner erscheinen lassen würden, als sie „in Wirklichkeit" sind. Es lassen sich also auch bei Benutzung des rein thermodynamisch-chemischen Gedankenganges reversible Arbeiten, Wärmeeffekte, Entropieänderungen nur soweit als die „wirklichen" Werte dieser Größen betrachten, als man — per

definitionem — darauf verzichtet, Gruppen von gleichartigen oder minimal verschiedenartigen Teilchen voreinander hervorzuheben, und man würde auch hier, wie bei den statistischen Betrachtungen, durch wahlweise Benutzung einer „formalen“ und der „technischen“ Entropiedefinition unter Umständen zu verschiedenen Resultaten kommen können.

— Zusammenfassend und den Hauptgedankengang wieder aufnehmend, stellen wir als Ergebnis dieses Paragraphen folgendes fest: in Systemen, die aus Gruppen gleichartiger Teilchen bestehen, läßt sich auch dann, wenn variable „Hemmungen“ des Austauschs gleicher Teilchen vorliegen (Reaktionshemmungen oder Wände) eine Regel für die Berechnung der statistischen Funktionen angeben, die in allen Fällen zu richtigen „technischen“ Ergebnissen führt. Diese Regel, die vorschreibt, die Vertauschbarkeit gleicher Teilchen sowohl in jeder einzelnen Gruppe oder Phase des Systems als auch quer durch die Gruppen oder Phasen hindurch zu „unterschlagen“ [1]), hat zugleich die sehr erwünschte Folge, daß in Phasenintegralen, die sich, abgesehen von diesen Vertauschbarkeiten, in voneinander unabhängige Faktoren (logarithmiert: Summanden) zerlegen lassen, nicht aus diesem Grunde (eben wegen der Quervertauschung gleicher Teilchen) konstante oder variable Zusatzglieder auftreten, die sich gleichzeitig auf mehrere oder alle Gruppen oder Phasen beziehen.

Diese letzte Feststellung ist nun deshalb von besonderer

---

1) Wir würden also auf Grund der an „Systemen mit Hemmungen“ gemachten Erfahrungen jetzt auch in Systemen „ohne Hemmungen“ die — hier allerdings konstanten — Vertauschbarkeitsglieder $\sum_{i=1}^{i} \ln (n_i!)$ unterschlagen und uns damit in der in der Einleitung (S. 483) berührten Kontroverse zwischen Ehrenfest und Planck doch de facto auf Seiten Plancks stellen, indem wir bei einem isolierten einatomigen Gas die Phasenintegrale nicht über den allgemeinen Phasenraum, sondern über den reduzierten Phasenraum erstrecken, wodurch hier das Glied mit $-n \cdot \ln n$ in der Entropie auftritt, wie Planck und die bisherige Thermodynamik es verlangen. Denn der Ehrenfestsche Ansatz (der ja allerdings keinerlei Reaktion des betreffenden einatomigen Gases ins Auge faßt) versagt nicht nur bei der Berechnung von Gasreaktionen, sondern auch bei der Berechnung der thermodynamischen Effekte, die *bei Vereinigung des betreffenden Gases mit einem zweiten völlig gleichartigen auftreten.*

Bedeutung, weil die Quintessenz jeder statistischen oder thermodynamischen Berechnungsweise chemischer Arbeiten oder charakteristischer Funktionen immer die Zerlegung des auf das ganze System bezüglichen Ausdrucks in voneinander unabhängige Teilausdrücke sein wird, aus denen sich der Gesamtausdruck zusammensetzen läßt. Hier tritt jedoch durch die Einführung oder Beseitigung von Reaktionshemmungen oder Wänden der statistischen Berechnungsweise noch eine neue Schwierigkeit entgegen, der wir uns im folgenden, letzten Paragraphen dieser Teilveröffentlichung zuwenden.

§ 4. Schwankungen der Teilchenzahlen. — Zerlegung der Phasenintegrale.

Betrachten wir wieder ein beliebiges chemisches System im γ-Raum, und zwar gleich im reduzierten γ-Raum, so daß die Vertauschbarkeit gleicher Teilchen keine Rolle mehr spielt. Jedem Spezialzustand des Systems entspricht eine bestimmte „Verteilung" seiner Bildpunkte in diesem reduzierten γ-Raum, aus der sich die relative Häufigkeit dieses Spezialzustandes im Vergleich zu der anderer Spezialzustände des Systems und damit nach dem Boltzmannschen Prinzip der Entropieunterschied der verschiedenen Zustände berechnen läßt.

Seien nun speziell in dem System Phasen oder Gruppen von materiellen Teilchen vorhanden, die untereinander (d. h. eine Phase oder Gruppe mit der anderen Phase oder Gruppe) keine oder wenigstens nur praktisch verschwindende wechselseitige Kräfte ausüben, keine wechselseitigen Energien besitzen. Wir denken etwa an zwei verschiedene koexistierende Aggregatzustände derselben Substanz (Flüssigkeit und Dampf), aber auch an zwei räumlich nebeneinander liegende Teile desselben homogenen Gases, sowie an verschiedene in der Gasphase koexistierende Gasarten, die einander nicht beeinflussen. (Hier würden wir von „Gruppen" sprechen, während wir den Ausdruck „Phase" mehr für räumlich nebeneinanderliegende Teilsysteme vorbehalten würden.) Schließlich haben wir aber auch Phasen oder Gruppen von Teilchen zu betrachten, die mit anderen Phasen oder Gruppen des Systems nicht im Gleichgewicht sind (unvollkommene Gleichgewichtszustände); nur indem wir derartige vom vollkommenen Gleichgewicht abweichende Spezialzustände des Systems in die Betrachtung einbeziehen,

können wir ja chemische Arbeiten und Gleichgewichte statistisch berechnen. Wir haben also für diese unvollkommenen Gleichgewichtszustände ihre Phasenraumerfüllung, allgemeiner den Wert der Phasenintegrale der Form (1) im reduzierten Zustandsraum des Gesamtsystems, ausfindig zu machen und daraus die maximalen Arbeiten und Wärmeeffekte insbesondere bei chemischen Umsetzungen innerhalb des Systems (Änderungen der Teilchenzahlen in den verschiedenen Phasen oder Gruppen) zu berechnen.

Bei dieser Aufgabe tritt nun durch Reaktionshemmungen oder Wände eine neue Schwierigkeit auf, die, von den Vertauschbarkeitsfragen gleicher Teilchen unabhängig, im reduzierten Phasenraum genau ebenso bemerkbar ist, wie im allgemeinen Phasenraum. Während nämlich auf der einen Seite unvollkommene Gleichgewichtszustände nur dann beständig und der Messung zugänglich sind, *wenn* derartige Hemmungen den Übergang zum vollkommenen Gleichgewichtszustand unmöglich machen, sollen wir andererseits ihre Entropie aus der Wahrscheinlichkeit (Häufigkeit) ihres Auftretens in allgemeineren Gesamtheiten berechnen, wo unter den gleichen äußeren Bedingungen (Teilvolumina, Temperatur usw.) sämtliche hiermit verträglichen inneren Momentan- und Spezialzustände *hemmungslos* durchlaufen werden können.

Der erste Einwand, der sich hieraus ergibt, betrifft die Beeinflussung der *elementaren Energiefunktion* durch die angenommenen Hemmungen. Sowohl durch Einführen und Fortnehmen von Wänden, wie durch Benutzung katalytischer Hilfsmittel, welche vorhandene Reaktionshemmungen aufheben, wird jedes System in eine gewisse Gerade umgeändert; und man könnte also statistisch streng solche Systeme nur dann behandeln, wenn man das Material der Wände oder Katalysatoren mit zum System rechnete. Dieser Einwand ist jedoch bekanntlich verhältnismäßig untergeordneter Natur; von praktischem und demnach auch von theoretischem Interesse sind zunächst die Fälle, in denen die Energiefunktion durch Einführung oder Aufhebung solcher Hemmungen gar nicht oder nur in der Weise umgeändert wird, daß sich die neue Verteilung im γ-Raum durch Einführung oder Aufhebung einer gewissen *Begrenzung* eines Phasenvolums approximieren läßt. Während innerhalb dieser Begrenzung die Energiefunktion

dieselbe bleibt wie vorher, wächst in den praktisch interessierenden Fällen (z. B. Reflexion von Gasmolekeln an nicht merklich absorbierenden Wänden) die Energiefunktion an der Grenze selbst so rasch ins Unendliche, daß dadurch fast dieselbe „Verteilung" im γ-Raum erreicht wird, als wenn man durch Einführung einer idealen Begrenzung gewisser Teile des γ-Raumes das Eintreten des Bildpunktes in die ausgeschlossenen Bereiche verhindert hätte.

Hier besteht also keine fundamentale Schwierigkeit beim Vergleich zwischen idealen und durch tatsächliche Hemmungen „ausgeblendeten" Teilen des (reduzierten) γ-Raumes. Es handelt sich jedoch noch um etwas anderes.

Nehmen wir wieder das Beispiel unseres homogenen idealen Gases, das durch eine Wand in zwei Teile I und II zerschnitten ist, und bei dem diese Trennung dann aufgehoben wird. Daß bei diesem Prozeß, bei dem eine Änderung der technischen Entropie nicht stattfindet, die Verteilung der Gasmolekeln über die Teilräume I und II vollständig geändert wird und damit im (unreduzierten) Raum ein völlig anderes Bild entsteht, haben wir im vorigen Paragraphen gesehen, und wir haben weiter gesehen, wie man die hier auftretende Diskrepanz zwischen „Wahrscheinlichkeit" und „technischer Entropie" dadurch beseitigen kann, daß man die Phasenintegrale immer nur über den *reduzierten* Phasenraum erstreckt. Jetzt müssen wir uns aber vergegenwärtigen, daß auch im reduzierten Phasenraum das Verteilungsbild durch Beseitigung der trennenden Wand ganz grundlegend geändert wird. Während nämlich vorher die Zahl n_{I} und n_{II} der in I und II befindlichen Teilchen streng konstant war, da ja die Wand keinem Teilchen den Durchtritt gestattete, wird dies nach Beseitigung der Wand durchaus nicht mehr der Fall sein; es kommen jetzt in dem „hemmungslosen" System nicht nur Fälle vor, wo die Zahl n_{I} sich auf Kosten von n_{II} um kleine Beträge vergrößert, sondern es kommt prinzipiell, wenn auch mit verschiedener Häufigkeit, *alles* vor, selbst der Fall, in dem alle n Teilchen in I versammelt sind, und der Raum II völlig leer bleibt.

Hierdurch erscheint nun zunächst die Mannigfaltigkeit der Fälle im „vereinigten System" gegenüber der im „getrennten System" in verwirrender Fülle vergrößert und entsprechend im (reduzierten) γ-Raum des Gesamtsystems eine viel ausgebreitetere

Verteilung der Bildpunkte gewonnen als vor der Vereinigung. Die Phasenintegrale der Form (1) müßten sich also geändert, die Entropie müßte durch die Beseitigung der Wand zugenommen haben.

In Wirklichkeit ist das nicht der Fall, sicherlich wenigstens dann nicht, wenn wir unter Entropie die oben definierte technische Entropie verstehen, deren reversible Änderungen sich reell in Arbeits- und Wärmeeffekten auswerten lassen. Das legt zunächst die Vermutung nahe, daß der im vorletzten Satz gezogene Schluß von der Änderung des Phasenintegrals auf Änderung der Entropie nicht richtig ist, und in der Tat läßt sich leicht einsehen, daß bei der betrachteten Änderung nicht einmal die Bedingungen einer *formalen* Entropiedefinition erfüllt sind. Denn wohl läßt sich bei jeder Änderung von n_I (auf Kosten von n_{II}) ein Entropiedifferential aus den statistischen Ansätzen für die Teilsysteme berechnen, das Entropieeigenschaften besitzt und in unserem Falle sogar technisch auswertbar ist, und ebenso läßt sich für reversible Änderungen im vereinigten System ein Entropiedifferential aufstellen, jedoch existiert kein solches aus statistischen Ansätzen zu berechnendes Differential für den Übergang der getrennten Systeme (mit gleicher oder ungleicher Dichte) in das vereinigte System.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, bieten sich zwei mögliche Auffassungen dar, die je nach den tatsächlichen äußeren Bedingungen und den zu messenden Größen anzuwenden sind, und die verschiedene Größenordnungen von Genauigkeit ergeben. Machen wir zunächst die — der *genaueren* Untersuchung entsprechende — Annahme, daß es auch nach der Vereinigung noch möglich sei (z. B. auf optischem Wege) die Teilchenzahlen in V_I und V_{II} in jedem Augenblick mit genügender Genauigkeit festzustellen, und ferner, nach Feststellung dieser Teilchenzahlen, in so kurzer Zeit, daß sich die Zahlen nicht merklich ändern, die Trennung wieder einzuführen und, falls diese Trennung in einem Moment ungleicher Dichte in V_I und V_{II} vollzogen würde, den Dichteausgleich zwischen I und II durch reversible Ausdehnung der Teilvolumina zu vollziehen. Machen wir ferner die Annahme, daß bei jedem der auf diese Weise festzustellenden Teilwerte von n_I und n_{II} innerhalb jedes der beiden Teilvolumina statistisches Gleichgewicht besteht, so daß die Teilphasenintegrale aus den statistischen Ansätzen zu be-

rechnen sind. Dann wird es vom formalen Entropiestandpunkt aus möglich und vom technischen Standpunkt aus notwendig sein, im vereinigten System nicht mit einem zeitlichen Mittelwert der Entropie in Abhängigkeit von einer mittleren Dichte im Gesamtvolum zu sprechen, sondern eine zeitlich veränderliche, von den Einzelzahlen n_{I} und n_{II} abhängige Entropie anzunehmen. Es wird dann sowohl vor wie nach der Vereinigung die jeweilige Entropie des Systems aus den in dem betreffenden Zeitpunkt vorhandenen genauen Werten von n_{I} und n_{II} berechnet, und der oben besprochene Übergang von Teilsystemen mit eindeutigen Teilchenzahlen zu solchen mit schwankenden Teilchenzahlen ist überhaupt vermieden.

Diese Betrachtungsweise, die sich ebenso auf Schwankungen der Energie (Temperatur) oder sonstiger zwischen zwei Teilsystemen austauschbarer makroskopischer Größen anwenden läßt, ist um eine Größenordnung genauer als die gewöhnlich in der Thermodynamik des Gesamtsystems verwendete. Sie liefert auch noch die *Schwankungen* der Teilchenzahlen n_{I} und n_{II} in dem vereinigten System richtig (was die nur von der Gesamtdichte abhängige Entropieberechnung nicht leistet), enthält dafür aber den üblichen Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz, indem nicht nur mit einer momentanen Zunahme, sondern auch mit einer momentanen Abnahme der Entropie des Totalsystems im zeitlichen Ablauf gerechnet werden muß, wobei es sich allerdings in den „häufig“ vorkommenden Fällen immer nur um unmeßbar kleine Arbeitgrößen handelt (vgl. dazu auch die Berechnung weiter unten).

Was diese Betrachtungsweise jedoch in den meisten Fällen als unangebracht erscheinen läßt, ist der Umstand, daß die so berechnete Entropie nicht nur von einer, bei einem vereinigten System doch nur durch willkürliche Annahmen oder durch bestimmte Meßanordnungen definierten, Einteilung in Teilvolumina abhängt, sondern daß beim Vergleich mit der Erfahrung auch noch die Beobachtungs*zeiten*, über die die zu untersuchenden Partialgrößen (z. B. Teilchenzahlen in bestimmten Teilvolumina) gemittelt werden, eine Rolle spielen, die wohl nie, selbst bei der Berechnung der Opaleszenzerscheinungen aus Dichteschwankungen, so kurz sein werden, daß sich nicht die Teilchenzahlen in den herauszugreifenden Teilvolumina währenddessen um einige Einheiten geändert haben könnten. Es sind

deshalb alle derartigen Schwankungs- und Entropieberechnungen, die an der Erfahrung geprüft werden sollen, genau auf die tatsächlichen experimentellen Bedingungen zuzuschneiden.[1])

Der gewöhnlichen Thermodynamik, und insbesondere dem Chemiker, sind jedoch alle derartigen Feinheiten fremd und lästig; es wird in den vereinigten Systemen nur nach der als konstant anzunehmenden *mittleren* Entropie gefragt, die aus unserem über das Gesamtsystem zu erstreckenden (reduzierten) Phasenintregale (1) zu berechnen ist und demnach alle Schwankungen der Teilchenzahlen mit enthält, während auf der anderen Seite die Phasenintegrale der *getrennten* Systeme natürlich nur mit konstanter Teilchenzahl berechnet werden können. Es würde also hier das oben erwähnte Dilemma bestehen bleiben, wenn es sich nicht bei der Berechnung des Phasenintegrals mit und ohne Schwankungen nur um zu vernachlässigende Unterschiede handelt. Daß dies in der Tat der Fall ist, wollen wir jetzt beweisen.

Ohne uns um die Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln zu bekümmern, die wir in beiden Teilvolumina als statistisch ausgeglichen (Maxwellsche Verteilung) annehmen, fragen wir nur nach ihrer räumlichen Verteilung über die Teilvolumina I und II (einer „Konfigurationsverteilung" im Sinne von Gibbs). Unter Vernachlässigung etwaiger Quanteneffekte und Wechselwirkungen zwischen den Molekeln wird hier in dem Ansatz (1) für das der Entropie zugeordnete Phasenintegral nach den üblichen Ansätzen die Funktion f einfach konstant gleich 1, und da wir für jedes Teilsystem nur das *reduzierte* Phasenintegral in Rechnung zu ziehen haben, wird für das getrennte System das Gesamtphasenintegral gleich

---

1) Überlegungen in diesem Sinne werden vielleicht auch zur endgültigen Klärung von Fragen führen, wie sie z. B. von R. Fürth (Über die Entropie eines realen Gases als Funktion der mittleren räumlichen Temperatur- und Dichteverteilung, Physik. Zeitschr. 18. S. 395—400, 1917) behandelt und von Frau T. Ehrenfest-Afanassjewa (An indeterminateness in the interpretation of the entropy as log W) in einer interessanten allgemeinen Betrachtung kritisiert worden sind. Auch die von Fürth erwähnte briefliche Äußerung Smoluchowskis, daß die Entropie eines Gases nicht als Funktion seiner Dichteverteilung anzugeben sei, wird sich vielleicht durch Eingehen auf die jeweiligen genaueren Versuchsbedingungen in etwas positiverem Sinne umdeuten lassen.

$$\frac{1}{n_{\mathrm{I}}!}\int d\omega_{\mathrm{I}} \cdot \frac{1}{n_{\mathrm{II}}!}\int d\omega_{\mathrm{II}},$$

wobei $d\omega_{\mathrm{I}}$ und $d\omega_{\mathrm{II}}$ die $3n_{\mathrm{I}}$ bzw. $3n_{\mathrm{II}}$-dimensionalen Elemente des Lagen- (Konfigurations-) Phasenraumes der beiden Teilsysteme darstellen und die Integrale über die räumlichen Grenzen der Teilsysteme zu erstrecken sind. Es wird dann

$$\int d\omega_{\mathrm{I}} = V_{\mathrm{I}}^{n_{\mathrm{I}}}, \quad \int d\omega_{\mathrm{II}} = V_{\mathrm{II}}^{n_{\mathrm{II}}}$$

und das ganze Phasenintegral gleich

$$\frac{V_{\mathrm{I}}^{n_{\mathrm{I}}}}{n_{\mathrm{I}}!} \cdot \frac{V_{\mathrm{II}}^{n_{\mathrm{II}}}}{n_{\mathrm{II}}!}.$$

Logarithmiert ergibt das den der Entropie proportionalen Ausdruck

$$n_{\mathrm{I}} \ln V_{\mathrm{I}} - \ln(n_{\mathrm{I}}!) + n_{\mathrm{II}} \ln V_{\mathrm{II}} - \ln(n_{\mathrm{II}}!)$$

oder, in *erster* Annäherung, unter Benutzung der Formel:

$$\ln(n_{\mathrm{I}}!) \sim n_{\mathrm{I}} \ln n_{\mathrm{I}} - n_{\mathrm{I}} \text{ für große } n_{\mathrm{I}}:$$

$$(5) \qquad n_{\mathrm{I}} \ln \frac{V_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{I}}} + n_{\mathrm{II}} \ln \frac{V_{\mathrm{II}}}{n_{\mathrm{II}}} - (n_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}}).$$

Andererseits, berechnet man auf dieselbe Weise die Entropie für das vereinigte System, in dem also jetzt alle möglichen Schwankungen der Teilchenzahlen n_{I} und n_{II} zugelassen sind, so erhält man den Ausdruck:

$$(6) \qquad n \ln \frac{V}{n} - n.$$

Sind nun die „mittleren Dichten"

$$\frac{n_{\mathrm{I}}}{V_{\mathrm{I}}} \quad \text{und} \quad \frac{n_{\mathrm{II}}}{V_{\mathrm{II}}}$$

einander gleich, und demnach auch gleich n/V, so sind, wie man ohne weiteres sieht, die Ausdrücke (5) und (6) identisch, da ja $n_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}}$ gleich n ist. Bis auf den bei Systemen mit großen Teilchenzahlen relativ sehr geringfügigen Fehler, der bei der oben benutzten Form des Stirlingschen Satzes begangen wurde, sind also in diesem Falle auch die statistisch berechneten Entropien einander gleich, obwohl im Fall des vereinigten Systems alle Konfigurationen, die beliebigen Schwankungen der Teilchenzahlen entsprechen, mit in den statistischen Integralen berücksichtigt sind. Es beruht das auf der bekannten Tatsache, daß in allen solchen Fällen die Häufigkeit des „wahrscheinlichsten Zustandes" derart überwiegt, daß man

die — statistisch zugelassenen — abweichenden Fälle überhaupt nicht in Rechnung zu ziehen braucht.

Sind dagegen die Dichten der beiden Teilgase vor der Vereinigung nicht (merklich) einander gleich, so findet beim Entfernen der Wand eine aus der Differenz von (5) und (6) zu berechnende Entropieänderung statt, die bei reversibler Führung des Prozesses (vorherigem reversiblen Druckausgleich beider Teilsysteme, unter Arbeitsleistung) in entsprechenden Arbeits- und Wärmeeffekten technisch zum Ausdruck kommen würde. Hier ist also, wie Rechnung und Beobachtung zeigt, die Beziehung zwischen dem reduzierten Phasenintegral (1) und der technisch anwendbaren Entropie oder freien Energie durchaus erfüllt. Und was die Entropie*abnahme* des vereinigten Gesamtsystems betrifft, wenn man es durch eine Wand gerade in dem Moment trennen würde, wo die Dichten in I und II eine merkliche Verschiedenheit zeigen; so sind, nach den statistischen Ansätzen, die Zeiten, in denen dieser Zustand vorhanden ist, relativ zur ganzen Beobachtungszeit bekanntlich relativ so kurz, daß diese Fälle nur ungeheuer selten auftreten. Wie man über die Möglichkeit solcher Widersprüche gegen den zweiten Hauptsatz denkt, das ist wohl mehr eine philosophische als eine physikalische Frage.

Also: bei genügend großen Teilchenzahlen ist es für die Berechnung der reduzierten Phasenintegrale (hier insbesonder für die Berechnung des Phasenvolums der Lagenkoordinaten) gleichgültig, ob man in den einzelnen Phasen oder Gruppen mit genau konstanten Teilchenzahlen rechnet, wie sie in diesem Fall durch die dazwischengeschobene Wand bedingt sind, oder ob man, unter Aufhebung von Hemmungen, die den makroskopischen Zustand des Systems nicht beeinflussen (Wand zwischen zwei gleichen Teilen eines homogenen Gases), sämtliche neuen, durch die statistisch zulässigen Schwankungen der Teilchenzahlen dazukommenden weiteren Momentzustände des Systems bei der Auswertung des Phasenintegrals mit berücksichtigt.

Dies Resultat wollen wir nun, mit einem der in der statistischen Mechanik nun doch einmal üblichen Analogieschlüsse, die mangels streng durchführbarer Rechnung benutzt werden müssen, auf ganz beliebige Hemmungen, sei es durch Wände (räumliche Trennung), sei es durch Reaktionswiderstände in einer homogenen Phase, anwenden, indem wir dadurch höchstens

gewisse „kritische" Zustände, in denen den Schwankungen der Teilchenzahlen eine singuläre Bedeutung zukommt, von der Betrachtung auszuschließen glauben.

Damit ist dann aber auch in bezug auf die Berechnung der Phasenintegrale bei, durch Hemmungen stabilisierten, *unvollkommenen* Gleichgewichten, ein größenordnungsmäßiges Bedenken beseitigt, das zunächst auftauchen müßte, wenn man das (reduzierte) Phasenintegral solcher durch völlig konstante Teilchenzahlen bestimmten Spezialzustände gegenüber dem Phasenintegral des durch Hemmungslosigkeit und das Auftreten beliebiger Teilchenzahlschwankungen charakterisierten vollständigen inneren Gleichgewichtszustandes abschätzte. Da in diesem inneren Gleichgewichtszustand das Phasenintegral durch die zugelassenen Teilchenzahlschwankungen nicht merklich gegenüber dem makroskopisch gleichwertigen Zustand mit *konstanten* Teilchenzahlen geändert wird, können natürlich auch bei dem Vergleich mit dem Phasenintegral gehemmter, unvollständiger Gleichgewichte die Teilchenzahlschwankungen des vollständigen Gleichgewichts keine Rolle spielen.

Wenden wir jetzt diese Betrachtungen insbesondere auf Phasen und Gruppen an, die aufeinander keine Wechselwirkung ausüben (was bei der oben vorgenommenen Verallgemeinerung noch nicht ohne weiteres vorausgesetzt zu werden brauchte). D. h. wir betrachten jetzt nur solche Einteilungen des Gesamtsystems, bei denen sich die elementare Energiefunktion additiv aus verschiedenen Gliedern zusammensetzt, von denen jedes nur von den Koordinaten und Impulsen je eines Teilsystems abhängt. Können wir nun bei solchen Teilsystemen sowohl von den Austauschmöglichkeiten mit gleichen Teilchen anderer Gruppen wie von irgendwelchen Schwankungen der Teilchenzahlen innerhalb des Systems absehen, so gestaltet sich die Berechnung des reduzierten Phasenintegrals für jeden durch beliebige Teilchenzahlen und sonstige Eigenschaften der Teilsysteme charakterisierten Spezialzustand des Gesamtsystems besonders einfach. Da nämlich dann sowohl das Element des Phasenraumes $d\tau$ in das Produkt von Einzelelementen zerfällt, die sich nur auf je ein Teilsystem beziehen, als auch die Funktion f, die — wenn sie nicht konstant ist — die elementare Energiefunktion exponentiell enthält, in nur von je einem

Teilsystem abhängige Faktoren zerfällt, so sind dann in dem ganzen Integral

$$\int_{\text{red.}} f\,d\tau$$

keine Glieder mehr vorhanden, die sich zugleich auf mehrere Teilsysteme beziehen; das Integral zerfällt in Faktoren:

$$(7) \qquad \int_{\text{red.}} f\,d\tau = \int_{\text{red.}} f_1\,d\tau_1 \cdot \int_{\text{red.}} f_2\,d\tau_2 \cdot \int_{\text{red.}} f_3\,d\tau_3 \dots$$

von denen sich jeder einzelne nur auf ein einziges der hervorgehobenen Teilsysteme (räumlich getrennte Phasen oder chemisch verschiedene Gruppen) bezieht, und für dieses Teilsystem dieselbe Form hat, wie das reduzierte Phasenintegral (1) für das Gesamtsystem.

Entsprechend zerfällt der Logarithmus des Phasenintegrals (1), der der Entropie oder freien Energie proportional ist, in *Summanden*:

$$8) \qquad \ln \int_{\text{red.}} f\,d\tau = \ln \int_{\text{red.}} f_1\,d\tau_1 + \ln \int_{\text{red.}} f_2\,d\tau_2 + \ln \int_{\text{red.}} f_3\,d\tau_3 + \dots$$

und die statistische Berechnung aller chemischen Arbeiten und Wärmeeffekte ist auf die Aufgabe zurückgeführt, die logarithmischen Änderungen der *Partial*phasenintegrale, insbesondere bei Änderung ihrer Teilchenzahl, zu berechnen. Damit treten die Fragen nach einer von der Beziehung auf ein bestimmtes Gesamtsystem unabhängigen Bedeutung der Partialphasenintegrale, nach der zweckmäßigsten Festsetzung gewisser Konstanten, nach dem „Absolutwert der Entropie" dieser Teilsysteme in den Gesichtskreis unserer Untersuchung, und es schließen sich daran die weiteren in unserer Übersicht (S. 491 bis 494) angedeuteten Entwicklungen, deren genauere Erörterung einem später erscheinenden II. Teil dieser Arbeit vorbehalten werden muß.

(Eingegangen 10. April 1922.)

2. *Gravitation und Quantentheorie. II;* *von A. H. Bucherer.*

In dieser Zeitschrift[1]) habe ich eine Ableitung der Gravitationswirkungen auf Grund der Quantentheorie gegeben. Die Energiegleichung der Bewegung erscheint dort als eine Hypothese, der anscheinend nur der Vorzug innerer Wahrscheinlichkeit zukommt. Die folgenden Ausführungen dienen hauptsächlich der Begründung dieser Gleichung.

I. Die Unterscheidung longitudinaler und transversaler Masse im Schwerefeld.

Bevor wir den Ausdruck für die im Schwerefeld bestehende Bewegungsenergie ableiten können, müssen wir untersuchen, ob die gravitierenden Massen abhängig von der Bewegungsrichtung sind. Wir haben mit zwei Klassen von Bewegungen zu tun, wenn wir die Einwirkung des Schwerefeldes untersuchen: Erstlich die Wirkung auf Systeme, in denen die Ursache der Bewegung elektrische, magnetische oder elastische Kräfte sind. Zweitens solche, in denen, wie in unserem Sonnensystem, wesentlich reine Gravitationskräfte wirken. Ein Beispiel der ersteren Klasse ist ein Wasserstoffatom, in dem ein Elektron um einen positiven Kern kreist. In die zweite Klasse gehören außer den Himmelskörpern die Lichtstrahlen, deren Bewegung, bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit im unendlichen, nur noch vom Gravitationsfelde abhängt. Bei der Untersuchung der Systeme erster Klasse vergleichen wir die Bewegung außerhalb des Schwerefeldes mit einer solchen im Felde und bezeichnen die außerhalb bestehenden Werte — sie entsprechen den von der klassischen Theorie innerhalb des Feldes angenommenen — mit dem Index 0. Auf die Körper zweiter Klasse wirken außerhalb des Schwerefeldes keine Kräfte. Sie bewegen sich dort

1) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. 68. S. 1. 1922.

gradlinig. Der Index 0 bezeichnet bei ihnen Werte, die nach der klassischen Mechanik im Abstande r bestehen würden.

Betrachten wir zunächst die Bewegung eines Körpers zweiter Klasse.

Es gilt die Gleichung, a. a. O., für die kinetische Energie:

$$(1) \qquad E = \frac{1}{2} m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right) \left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + \left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right) r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2\right].$$

Hiervon fällt auf die radiale Bewegung

$$(2) \qquad E_r = \frac{1}{2} m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right) \left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2$$

und auf die aus der Quantentheorie abgeleitete Rotationsenergie:

$$(3) \qquad E_t = \frac{1}{2} m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right) \left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right) r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2.$$

Hier bedeutet $m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right)$ die bei einer Rotation wirkende Masse. Wir wollen sie transversale [1]) nennen. Der Faktor $\left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)$ entspricht der aus der abgeleiteten Rotverschiebung sich ergebenden Zeitdilatation:

$$dt' = dt_0 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right).$$

Während E_t sich aus der Quantentheorie ergibt, ist der Ausdruck von E_r zunächst nur hypothetisch. Ich ließ mich durch folgende Erwägungen zu seiner Aufstellung führen. Zunächst erinnerte die bei der Rotationsenergie wirkende Masse an die transversale Masse der speziellen Relativitätstheorie, die dann auftritt, wenn ein Himmelskörper aus dem Unendlichen, mit einer Anfangsgeschwindigkeit gleich Null beginnend, in ein Schwerefeld eintritt und nun eine annähernd parabolische Bahn um den Zentralkörper beschreibt.

Nach Newton wäre in diesem Falle:

$$u^2 = \frac{2\mu}{r};$$

daher in der spezifischen Relativitätstheorie bei Vernachlässigung höherer Glieder:

$$\frac{u^2}{v_0^2} = \frac{2\mu}{r v_0^2}.$$

1) Die transversale Masse ist mit der Ruhemasse a. a. O. Gl. (8) identisch, weil sie sich auf dasselbe konstante r bezieht.

Folglich ist die transversale Masse gemäß dieser Theorie:

$$m_t = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{u^2}{v_0^2}}} = m_0\left(1+\frac{\mu}{r v_0^2}\right).$$

Die longitudinale:

$$m_l = \frac{m_0}{\left(1-\frac{u^2}{v_0^2}\right)^{3/2}} = m_0\left(1+\frac{3\mu}{r v_0^2}\right). \tag{3}$$

Der Gedanke, daß bei radialer Bewegung Gleichung (3) in Frage kommen könnte, lag daher nahe. In der Tat ergibt sich diese Beziehung, wenn wir z. B. ein in radialer Richtung aus dem Unendlichen kommendes Lichtquant in seiner Bewegung im Schwerefelde verfolgen. Wir nehmen an, daß die longitudinale Masse von der Form sei:

$$m_l = m_0\left(1+\frac{n\mu}{r v_0^2}\right),$$

wo n eine zu bestimmende positive oder negative Zahl bedeutet. Unter Berücksichtigung der Zeitdilatation erhält man:

$$E_r = m_0\left(1+\frac{n\mu}{r v_0^2}\right)\left(1-\frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2. \tag{4}$$

Offenbar nimmt E_r im unendlichen den Wert $m_0 v_0^2$ an. Dann wird also die Summe aus kinetischer und potentieller Energie

$$E_r + P = m_0 v_0^2. \tag{4a}$$

Vernachlässigt man gegenüber dem großen Wert der rechten Seite kleinere Größen höherer Ordnung, so wird:

$$E_r - \frac{\mu m_0}{r} = m_0 v_0^2. \tag{4b}$$

Es folgt aus (4) und (4b)

$$\left(1+\frac{n\mu}{r v_0^2}-\frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 = \frac{\mu}{r}+v_0^2. \tag{5}$$

Es läßt sich für die rechte Seite auch schreiben:

$$v_0^2\left(1+\frac{\mu}{r v_0^2}\right). \tag{5a}$$

Beachten wir ferner, daß $\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 = v_0^2$ ist, so ergibt sich:

$$1+\frac{n\mu}{r v_0^2}-\frac{2\mu}{r v_0^2} = 1+\frac{\mu}{r v_0^2}$$

$n = 3$ und der gesuchte Ausdruck:

$$m_t = m_0 \left(1 + \frac{3\mu}{r v_0^2}\right). \tag{6}$$

Der radiale Teil der Lichtenergie ist:

$$E_r = m_0 \left(1 + \frac{3\mu}{r v_0^2}\right)\left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 = m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 \tag{7}$$

Daraus folgt dann der von mir a. a. O. gegebene Ausdruck für die gesamte Bewegungsenergie des Lichts:

$$E = m_0 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right)\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)_0^2 + r^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0^2\right]. \tag{8}$$

Diese Energie ist bis auf eine Konstante, wie Gleichung (5a) zeigt, gleich dem negativen Wert der potentiellen Energie:

$$E = m_0 v_0^2 \left(1 + \frac{\mu}{r v_0^2}\right). \tag{9}$$

Die Bewegungsenergie gewöhnlicher Materie ist die Hälfte des durch (8) bezeichneten Wertes.

Die Gleichung (8) steht auf den ersten Blick im Widerspruch mit dem früheren Resultat a. a. O., daß die Lichtenergie E_t durch das Gravitationsfeld verringert wird. Die Voraussetzungen aber waren ganz verschieden. Bringt man ein schwingendes System, etwa ein Wasserstoffatom von einer Stelle außerhalb des Gravitationsfeldes in das Feld unter maximaler Arbeitsleistung und läßt es da ruhen, so entnehme ich dem Atom einen entsprechenden Energiebetrag, der sich nun in einer veränderten kinetischen Energie der kreisenden Elektronen äußern muß. Bei einem aus dem Unendlichen kommenden Lichtstrahl kommt dagegen der Verlust an potentieller Energie der kinetischen Energie zugute. Die Lichtgeschwindigkeit nimmt in letzterem Falle zu. Die Gleichung

$$v^2 = v_0^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)$$

ist aber deshalb, wie ich anfangs vermutet hatte, allgemeingültig. Eine klarere Übersicht über die hier in Frage kommenden Beziehungen bietet die Betrachtung des emittierenden Atoms an Stelle des Lichtquants.

II. Beziehungen zur allgemeinen Relativitätstheorie.

Zunächst fragen wir uns, ob die eingeführte Unterscheidung der beiden Arten von Massen auch bei der allgemeinen Relativitätstheorie in Frage kommt. Diese Theorie kennt strenge genommen den Massenbegriff nicht, wenn er auch implizite in den Gleichungen enthalten ist. M. v. Laue[1]) bezeichnet als Masse schlechthin die von mir als transversale eingeführte, während K. Försterling[2]) aus der allgemeinen Relativitätstheorie als Masse schlechthin ableitet, was in meinen Entwicklungen als longitudinale erscheint. Er läßt diese Masse bei der Rotation eines Elektrons um den positiven Kern, wo also die Richtung der Bewegung senkrecht zur Kraftrichtung ist in Wirkung treten. Mir scheint, daß wenn die allgemeine Relativitätstheorie den ihr ursprünglich fremden Massenbegriff einführen will, sie zwischen den zwei Arten von Massen unterscheiden muß. Enge verknüpft mit der Massenformel ist durch die Energiebeziehungen die Gleichung für die Lichtgeschwindigkeit. Letztere folgt aus dem für die Masse angesetzten Werte. So findet von Laue a. a. O. Seite 179 für die Lichtgeschwindigkeit schlechthin $v^2 = v_0^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r v_0^2}\right)$. Aus dieser Beziehung hatte Einstein bekanntlich seine erste Berechnung der Lichtablenkung im Schwerefeld gewonnen, die er aber später zurückzog. Fragt man nach dem tieferen Grunde des Fehlers so scheint er mir darin zu bestehen, daß Einstein eine nur unter bestimmten Voraussetzungen gültige kinematische Beziehung anstatt einer dynamischen herangezogen hatte. Die Bewegungsrichtung einer im Schwerefeld befindlichen Masse ist nicht nur von den „Komponenten" der Geschwindigkeit, sondern auch von den „Componenten" der Masse abhängig. Die Bewegung geht so vor sich, als ob die Geschwindigkeitskomponenten mit verschiedenem Gewicht behaftet wären. Man kann also streng genommen von Komponenten bzw. von einer Zerlegung der Geschwindigkeit nicht mehr reden — wenigstens nicht in einem euklidischen Raum, wie er bei meinen Entwicklungen zugrunde gelegt wird.

---

1) v. Laue, Die Relativitätstheorie II. S. 186.

2) K. Försterling, Bohrsches Atom u. Relativitätstheorie, Zeitschrift f. Phys. III. 5. S. 406.

Zusammenfassung.

1. Aus der Quantentheorie im Verein mit der aus der Maxwellschen Thorie sich ergebenden Verknüpfung der Energie mit einer trägen und der aus den Versuchen Zeemans und Southerns folgenden Verknüpfung der Energie mit der schweren Masse folgt die Rotverschiebung und weiter die Formel der transversalen Masse.

2. Aus der Rotverschiebung ergibt sich eine Beziehung zwischen Zeitintervallen, die außerhalb und innerhalb eines Schwerefeldes gemessen werden und diese Beziehung führt vermittels des Energiesatzes zur Aufstellung der Formel für die longitudinale Masse und damit zur Aufstellung der Gleichung für die kinetische Energie und für die *Ablenkung eines Lichtstrahles im Schwerefeld.*

3. Durch eine Verallgemeinerung der aus dem Verhalten der Lichtstrahlen gezogenen Folgerungen und ihre Übertragung auf die gewöhnliche Materie wird die Bewegungsgleichung auf die freien Bewegungen aller Arten von Massen ausgedehnt und auch die *Perihelbewegung des Merkur abgeleitet.*

4. Von dem Standpunkt der gewonnenen Resultate aus ergibt sich auch für die allgemeine Relativitätstheorie die Notwendigkeit bei einer Einführung von Massen zwischen longitudinaler und transversaler Masse zu unterscheiden.

Bonn, den 20. Mai 1922.

(Eingegangen 22. Mai 1922.)

3. *Bemerkung zu dem Referat in den Physikalischen Berichten*[1]) *über unsere Arbeiten*[2]) *über „Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes“;*

von W. Hallwachs, M. Sende und H. Simon.

Ein Referat über unsere Arbeiten „Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes“ in den Physikalischen Berichten schließt mit einem Satz, welcher geeignet ist, das Ergebnis im wesentlichsten Punkte mißverstehen zu lassen. Es heißt nämlich da, die Empfindlichkeit sinkt durch wiederholt intensive Erhitzungen unter Umständen bis auf etwa 1 pro Mill. des Maximalwertes, scheint „aber auf keiner der Kurven unter oder selbst nur auf den Anfangswert (vor Beginn des Glühprozesses) herabzugeben“.

Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber so, daß das, was sich der Referent unter dem nicht definierten Begriff „Anfangswert“ vorstellt, nicht sehr viel hinter dem Maximum zurückbleibt. Er denkt sich offenbar, daß der „Anfangswert“ der Wert ist, welcher auftritt, wenn man die Platte zuerst reinigt (bei Platin am besten durch elektrisches Ausglühen, oder Reinigen mit Salpetersäure, oder auch Abschmirgeln, wobei letzteres aber gerade bei Platin weniger günstig wirkt, wie das Reinigen durch Ausglühen). Der eigentliche Anfangswert unserer Kurven ist lediglich der Wert zu Anfang des Versuches und wurde je nach den Verhältnissen gewählt, im allgemeinen fingen wir mit ganz ermüdeten Platten an. Hätten wir dieselben auf gewöhnliche Weise außerhalb der Versuchszelle durch Glühen gereinigt und sie dann rasch ins Rohr gebracht, so hätten wir Empfindlichkeiten

1) Phys. Berichte 3. S. 45. 1922. Statt M. Senda und N. Simon lies dort M. Sende und H. Simon.

2) W. Hallwachs, Phys. Ztschr. 21. S. 562. 1920.; M. Sende und H. Simon, Ann. d. Phys. 65. S. 697. 1921.

bekommen, die je nach den Verhältnissen nur etwa $^1/_5$—$^1/_3$ hinter den Maximalwerten zurückgeblieben wären. Es mag hinzugefügt werden, daß ein und dieselbe Platte bei Atmosphärendruck etwa denselben lichtelektrischen Strom gibt, wie im guten, d. h. jenseits der Stoßionisation liegendem Vakuum. Wir haben wegen der Unsicherheit des Wertes, welchen man durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden als „Anfangswert" erhält, unsere Ergebnisse nicht auf einen solchen bezogen, sondern auf das schärfer definierte Maximum.

Das Ergebnis unserer Arbeiten ist daher, daß bei genügend gelungener Entgasung von der Lichtelektrizität weniger als ein pro Mill. zurückbleibt. Bezieht man statt auf das Maximum auf den „Anfangswert" des Referats, so bleibt der Satz auch auf diesen Bezug bestehen, da 1 pro Mill. eine, auf der Empfindlichkeit unserer Versuchsanordnung beruhende Schätzung einer Grenzquantität ist, bei der eine Genauigkeit auf $^1/_5$—$^1/_3$ ihres eigenen Wertes nicht möglich ist. Wir hätten auch sagen können, es bleibt keine mit unserer Versuchsanordnung feststellbare Lichtelektrizität mehr vorhanden und erstere würde auf 1 pro Mill. herab Feststellungen zu machen gestattet haben.

Dresden, Physik. Institut d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 1. Juni 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. [illegible]

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpe

System Pfeiffer, D.R.P. **System Gaede, D.R.P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter u. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Lieferung auf Vorzeigen!

Inhalt.

Seite

1. P. Lenard. Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid 556
2. Maximilian Camillo Neuburger. Der Feinbau der Atomkerne und die Veränderung des Coulombschen Gesetzes im Innern der Kerne. I. Die Atomkerne von Lithium und Isohelium 574
3. George Jaffé. Grundriß einer Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes 583

Verlag von Carl Fromme, G. m. b. H., Wien u. Leipzig 1907

Erklärung der Gravitation,

der Molekularkräfte, des Lichtes, der magnetischen und elektrischen Erscheinungen aus gemeinsamer Ursache, auf rein mechanischem, atomistischem Wege

von

Dr. Johann Sahulka

Preis zurzeit M. 120.—

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen

Neukonstruktionen

geodätischer und sonstiger wissenschaftlicher Instrumente und Apparate nach Angaben übernimmt unter vollster Wahrung und Sicherstellung des geistigen Eigentums des Auftraggebers die

Konstruktions- u. Versuchswerkstättenabteilung der Industrie-Neuland Aktiengesellschaft

Telephon 50 784 **München** Pachauer Str. 13

1922. № 15/16.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 68.

1. *Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid;* von *P. Lenard.*

1. Bei den sehr zahlreichen Versuchen, in welchen Phosphore[1]) langdauernder Belichtung ausgesetzt wurden, war bleibende Veränderung infolge der Belichtung doch nur in einem Falle bemerkbar geworden, nämlich bei den Zinksulfidphosphoren. Diese werden im Licht geschwärzt. Es ist dies von Herrn W. Hausser bereits angegeben worden, der die Erscheinung wohl zuerst bemerkte und zu untersuchen begann[2]), dann auch in einer meiner Veröffentlichungen.[3]) Ich habe später, im Früh-

1) Es handelte sich dabei um die Erdalkalisulfid-, Oxyd- und Selenidphosphore und die Zinksulfidphosphore. Magnesiumsulfidphosphore und die Borsäurephosphore, deren Herstellung erst neuerdings von Herrn Tiede gelehrt wurde, sind erst im Vorliegenden mit einbezogen worden.

2) W. Hausser, Diss. Heidelberg, 25. Februar 1913, S. 9. Es wird die Schwärzung an Quarzquecksilberlampenlicht, aber auch hinter Glas beobachtet und die Entschwärzung und Wiederherstellung der vollen Phosphoreszenzfähigkeit durch starkes Glühen angegeben. Beobachtungen der spektralen Verteilung der Schwärzung gelangen damals nicht.

3) P. Lenard, „Über Lichtsummen". Heidelb. Akad. 1012, S. 19, Fußnote. Beobachtung des mit der Schwärzung verbundenen Abfalles der Lichtsumme bei langdauernder ultravioletter Belichtung.

Eine Erwähnung von Verfärbung und Verminderung der Phosphoreszenzhelligkeit bei langdauernder *Kathodenbestrahlung* von „Sidotblende" (meist ZnCu) findet sich bei Nichols und Merritt, Phys. Rev. 28. S. 355. 1909. Vgl. dazu die betr. Note zu 7.

Die *positiven Strahlen* verfärben nicht nur Zinkphosphore, sondern auch andere phosphoreszenzfähige Stoffe. Die ersten hierher gehörigen Beobachtungen stammen wohl von W. Wien, der außerdem fand, daß ZnO durch Kanalstrahlen gelblich gefärbt wird (Phys. Zeitschr. 3. S. 440. 1902). I. Tafel zeigte dann (Ann. d. Phys. 11. S. 613. 1903), daß hoher Druck dieselbe gelbliche bis bräunliche Färbung bei geglühtem ZnO hervorbringt, wie die Kanalstrahlen. Kalt bereitetes ZnO wurde weder durch Kanalstrahlen noch durch Druck verändert, phosphoresziert aber auch nicht (trotz dem unzweifelhaft stets genügend vorhandenen Spuren von Cu als wirksamem Metall). Dies zeigt, mit Berücksichtigung der

jahr 1915, den Vorgang näher untersucht, ohne die Ergebnisse zu veröffentlichen, da sich zeigte, daß ein naher Zusammenhang mit dem Phosphoreszenzvorgang nicht besteht. Neuerdings erschien eine Beschreibung einiger vorläufiger, bei Herrn Millikan ausgeführten Versuche über den Gegenstand[1]), mit Anknüpfung ziemlich weitgehender Folgerungen in bezug auf den Phosphoreszenzvorgang.[2]) Da diese Folgerungen unzu-

---

Ergebnisse der Phosphoreszenzuntersuchungen, daß die Wirkung der positiven Strahlen der bekannten Druckzerstörung der Phosphoreszenszentren gleichkommt, welche letztere große komplexe Moleküle sind, die bei hoher Temperatur sich bilden (Lenard und Klatt, Ann. d. Phys. 17. S. 670. 1904; Heidelb. Akad. 1909. 3. S. 24 und Ann. d. Phys. 31. S. 668. 1910). Marsden und Rutherford haben dann die Abnahme der Phosphoreszenzfähigkeit von „Zinksulfid" (wohl ZnCu) unter dem Einfluß von α-Strahlen studiert (Proc. Roy. Soc. 83. S. 548, 561. 1910) und schreiben sie auch ganz richtig einer Zerstörung der Phosphoreszenzzentren zu, die unter Aufleuchten (Szintillation) vor sich geht. Daß man hieraus aber nicht — wie Rutherford annimmt — die Größe der Phosphoreszenzzentren selbst, sondern nur die Größe der für die Zerstörung empfindlicher Teile derselben messen kann, habe ich bereits auseinandergesetzt („Ausleuchtung und Tilgung" IV. S. 28, Heidelb. Akad. 1918). Von E. Rüchardt sind (an SrZn-Phosphoren) die Energieverhältnisse bei der Zerstörung der Zentren durch Kanalstrahlen und bei dem damit verbundenem Aufleuchten untersucht worden (Ann. d. Phys. 45. S. 1070 u. 1087. 1914). Man kann aus seinen Resultaten schließen, daß (bei SrZn α und ZnCu α) nicht jedes Kanalstrahlteilchen aufleuchtend und zerstörend wirkt, während bei den schnellen α-Strahlen die Energie jedes Teilchens dazu ausreicht (in Übereinstimmung mit der Rutherfordschen Annahme je einer Szintillation für ein Teilchen). Die mit der Zerstörung durch Kanalstrahlen verbundene Dunkelfärbung der Phosphore (SrBi α, ZnCu α) ist von Bärwald (Ann. d. Phys. 39. S. 866. 1912) und auch von Rüchardt (a. a. O.) beobachtet worden.

1) L. Löb, Proc. Nat. Acad. of Sc. USA., 7. S. 202. 1921.

2) Es wird als wahrscheinlich hingestellt, daß jede Phosphoreszenz- (und Fluoreszenz-) Erregung von Zersetzung der Phosphoreszenzzentren begleitet und daß deshalb die „Theorie von Schmidt und Wiedemann, Lenard und Merritt" wohl abzuändern sei. Abgesehen von der aus Vorliegendem hervorgehenden Beschränktheit der experimentellen Stützen dieser Behauptung zeugt sie auch von fast völligem Fehlen der nötigen Literaturkenntnis, sowohl Tatsachen als Theorien betreffend. Eine Phosphoreszenztheorie, welche an die vier genannten Namen sich knüpft, gibt es überhaupt nicht; die von mir entwickelte, die bisher überall sich bewährt hat, steht im Gegensatz zu den von den anderen Autoren verfolgten Vorstellungen. (Vgl. „Über Ausleuchtung und Tilgung" I. S. 21, Note 42 und IV. S. 30, 48 u. f.)

treffend sind, möchte ich, um womöglich Verwirrung vorzubeugen und auch um anderen Beobachtern unnötige Mühe zu sparen, die Ergebnisse meiner inzwischen vervollständigten Untersuchung hier kurz mitteilen.

2. Es zeigt sich, daß die Schwärzung des Zinksulfides durch Licht, ähnlich den sonst bekannten chemischen Lichtwirkungen in Molekülspaltung oder -lockerung besteht; die Schwärzung ist freigemachtem oder aus dem Molekülverband gelockertem Zn zuzuschreiben, ebenso wie man die Lichtschwärzung von AgJ freigemachtem oder gelockertem Ag zuschreibt. Phosphoreszenzfähigkeit ist für die Schwärzungswirkung beim ZnS ebensowenig erforderlich wie beim AgJ; auch reines, nicht phosphoreszenzfähiges ZnS unterliegt ihr. Ist infolge Schwermetallgehaltes (z. B. Cu) Phosphoreszenzfähigkeit vorhanden, so hat die Schwärzung eine ganz andere spektrale Verteilung als die Phosphoreszenzerregung. Die gewöhnlichen ZnS-Moleküle sind es aber nicht, welche der Wirkung unterliegen, sondern es sind das die bei erhöhter Temperatur leicht sich ausbildenden komplexen Moleküle, die auch als Zentrenmoleküle der Phosphoreszenz[1]) bekannt sind und die auch der bekannten Zerstörung durch hohen Druck unterliegen[2]) (auch durch positive Strahlen, vgl. die betr. Note zu 1). Im Gegensatz zu den Silberhaloiden bedarf jedoch das Zinksulfid der Gegenwart von Wasser, um durch das Licht geschwärzt zu werden, und es zeigt sich eine bemerkenswerte Fähigkeit der genannten komplexen ZnS-Moleküle, nach geschehener Lichtschwärzung leicht wieder in ihren ursprünglichen, ungefärbten Zustand zurückzugehen, in einer Weise, die man nach gewöhnlicher chemischer Erfahrung nicht erwarten würde. Alles dies, sowie auch weiteres an Einzelheiten ergibt sich aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen.

---

1) Zerstreumolekül nennen wir ein komplexes Molekül, welches durch Einlagerung eines wirksamen Bestandteiles (z. B. eines Cu-, Mn-, Bi-Atoms) phosphoreszenzfähig — zu einem Phosphoreszenzzentrum — wird. (Vgl. „Abklingen" S. 33 uff., Heidelb. 1912 und über die Größen der Zentrenmoleküle „Ausleuchtung und Tilgung". IV, S. 24, Heidelb. 1918.)

2) Lenard u. Klatt, Ann. d. Physik 12. S. 439. 1903 und Lenard, Elster- und Geitel-Festschrift, S. 669. 1915.

3. *Chemische Einflüsse.* — Die meisten Beobachtungen zur Untersuchung des Schwärzungsvorganges habe ich an ZnCu α-Phosphoren ausgeführt und zwar bei spektraler Belichtung mittels eines sehr lichtstarken Quarzprismenapparats mit Quarzquecksilberlampe.[1]) Die Bildebene des Spektrums war dabei horizontal gelegt, so daß zunächst in einfacher Weise auf Papier-, Glas- oder Glimmerunterlage gesiebtes Phosphorpulver benutzt werden konnte. Man bemerkt bald, daß das Eintreten der Schwärzung launisch ist[2]); manchmal bleibt sie ganz aus. Genügende Variation der Versuchsbedingungen zeigte, daß das Ausbleiben der Wirkung mit Mangel an Feuchtigkeit zusammenhängt, daß aber auch das Ozon mitwirkt, das dicht an der Phosphorfläche unvermeidlich in der Zimmerluft durch eben das ultraviolette Licht erzeugt wird. Gegenwart von Wasser, wenn es auch nur in Dampfgestalt zugeführt wird, scheint durchaus erforderlich zu sein für die Schwärzung, und ozonzersetzende Stoffe, deren eine sehr geringe Menge genügt, befördern sie. Bleibt die Schwärzung bei einem belichteten Phosphor aus, so tritt sie gleich auf, wenn man wasserdampfgesättigte Luft gegen ihn bläst, noch besser, wenn die Luft Ammoniak oder Formaldehyd enthält. Man erhält z. B. die Schwärzung im Spektrum des erwähnten Apparates in Bruchteilen einer Minute, wenn man an einem mit Formaldehyd befeuchteten Glasstab vorbei nach dem Phosphor bläst, der vorher ungeschwärzt blieb.[3]) Zu bemerken ist, daß ohne Licht

---

1) S. über diesen Apparat Ann. d. Phys. **31.** S. 643. 1910 und Elster- und Geitel-Festschrift S. 670, Note.

2) Dies war schon von Herrn Hausser gefunden worden (bei seinen oben zitierten Untersuchungen) und hinderte damals sein weiteres Vordringen in der Richtung der Schwärzungsfrage.

3) Ein Beispiel sehr verwunderlichen Verhaltens, das erst durch Versuche wie die obigen erklärbar wurde und anfangs den Gegenstand höchst rätselhaft erscheinen ließ, ist folgendes: Belichtet man eine auf trockener reiner Glasunterlage befindliche Phosphorschicht, die teilweise von einem Steg aus schwarzem Papier beschattet ist, in geringem Abstand unter einer Quecksilberlampe, so kann es kommen, daß trotz der sehr hohen Lichtintensität und auch nach sehr vielen Minuten nicht nur unter dem schattengebenden Papier, sondern auch an den unbedeckten Stellen die Schwärzung ausbleibt, ausgenommen nur an einem schmalen Streifen seitwärts vom Papiersteg, der geschwärzt gefunden wird und wie ein von seitlich befindlicher Lichtquelle geworfener Schatten des Stegs aus-

weder NH_3 noch Formaldehyd den Phosphor schwärzt. Unter einer zwei bis drei Millimeter tiefen Wasserschicht befindlicher Phosphor wird viel stärker geschwärzt als nur breiig befeuchteter oder auf dem Wasser — mangels voller Benetzung — schwimmender Phosphor; die Wasserschicht absorbiert zwar einen Teil des wirksamen Lichtes, aber sie hält das Ozon ab. Daß in der Tat O_3 die Schwärzung hindert, zeigt sich, wenn man Luft aus einer gewöhnlichen, mit einem Induktionsapparat betriebenen Ozonröhre gegen bereits lichtgeschwärzten Phosphor strömen läßt; er wird entschwärzt, wozu allerdings ebenfalls die Gegenwart von Feuchtigkeit notwendig zu sein scheint. Auch feuchtigkeitgesättigte, nicht ozonhaltige Luft, wirkt entschwärzend, jedoch langsam — in ein oder zwei Tagen —, etwas schneller bei Gegenwart von H_2S. Sehr schnell — in Sekunden — entschwärzt Wasserstoffsuperoxyd, ebenso Chlor. Sieht man die Schwärzung als Zinkausscheidung an, so könnten alle diese Entschwärzungen leicht als Folge von Entstehung farbloser Verbindungen, ZnO, ZnS, $ZnCl_2$ erscheinen; doch ist die Sache nicht so einfach, worauf wir noch zurückkommen. Hervorgehoben sei zunächst noch, daß Fernhalten von O_3 oder anderen oxydierenden Stoffen nicht genügt, um die Schwärzung zu sichern, sondern daß Gegenwart von Wasser die Hauptrolle spielt. Belichtet man die Phosphorschicht in einem Quarzrohr durch das trockenes Wasserstoffgas oder CO_2 geleitet wird, so erhält man keine Schwärzung; sind aber dieselben Gase durch eine Waschflasche mit — am besten erwärmtem — Wasser geleitet, so tritt die Schwärzung stark auf.

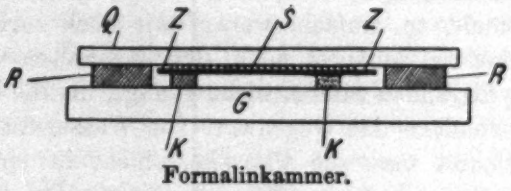
Das pulverig-kristallinische ZnS hält an seiner Oberfläche allerlei Gase und Dämpfe, mit denen es in Berührung war, ziemlich lang fest; es genügte z. B., den Phosphor einige Zeit O_3 haltiger oder CS_2-haltiger Luft ausgesetzt zu haben, um eine Schwärzung durch Licht zu erschweren, wogegen derselbe Phosphor formaldehydhaltiger feuchter Luft ausgesetzt auch

---

sieht. Die Erklärung ist diese, daß die relative Trockenheit und der starke Ozongehalt der Luft im Lampengehäuse die Schwärzung verhindern, daß aber durch die Hitze der Lampe Wasserdampf und wohl auch ozonzerstörende Dämpfe dem Papier entsteigen, die durch vorhandene einseitige Luftströmung gegen jene Stellen getrieben werden, die deshalb nachher geschwärzt sich finden.

mit Nachwirkung leicht und ohne weiteres schwärzbar wird. Dieses Festhaften von allerlei fremden Stoffen an der Phosphoroberfläche darf zur Erklärung des Launischen im Auftreten der Schwärzungswirkung herangezogen werden in Fällen, wo die gasförmige Umgebung des Phosphors sonst zweifelsfrei gewählt erscheint. Auch versteht man die oft großen Unterschiede in der Schnelligkeit der Schwärzung bei anscheinend gleich beschaffenen Phosphorproben verschiedener Herkunft oder Aufbewahrungsart, sowie auch daß solche Unterschiede gerade bei feinpulverigen Proben besonders auffallend bemerkbar waren. Sehr wohl stimmt außerdem mit dem entscheidenden Einfluß der Umgebung und absorbierter Schichten die Tatsache überein, daß die Schwärzung stets nur eine sehr dünne Oberflächenschicht des Phosphors ergreift, worauf wir noch zurückkommen.

4. Um den Schwärzungsvorgang unabhängig von Zufälligkeiten der Umgebung und unter ihm günstigen Umständen



Formalinkammer.

Fig. 1.

studieren zu können, wurde der zu beobachtende Stoff in eine luftdichte Kammer unter Quarzverschluß gesetzt und zwar so, daß möglichst wenig Luft mit eingeschlossen wurde (vgl. die Fig. 1). G. ist eine Glasplatte, auf welcher die den Stoff in dünn aufgesiebter Schicht S tragende Zinkplatte Z mittelst drei federnder Kautschukfüßchen K sitzt, welche Z und S gegen die Quarzplatte Q pressen. Der Kautschukring RR besorgt die Abdichtung gegen außen, wenn das Ganze mittels einer (in der Abbildung nicht dargestellten) Verschraubung in vertikaler Richtung zusammengepreßt wird. In den durch die Kautschukfüßchen K freigehaltenen Raum unter Z konnten einige Tropfen einer Flüssigkeit gebracht werden, deren Dämpfen man den zu untersuchenden Stoff aussetzen wollte. Gewöhnlich, wenn nichts anderes bemerkt, war es Formaldehydlösung (For-

malin), welche sowohl genügend Wasserdampf abgibt, als auch Ozon verzehrt.

Die Schwärzung am vollen Licht der Quarzquecksilberlampe geht in dieser Kammer bei ZnCu α-Phosphor mit großer Geschwindigkeit vor sich; z. B. ist in 10 cm Abstand vom Leuchtrohr der Lampe in wenigen Sekunden intensive Schwärzung erreicht. Die Schwärzung tritt noch schneller ein, wenn der Phosphor schon vorher längere Zeit in der Formalinkammer war.

5. *Spektrale Verteilung.* — Wird der ZnCu α-Phosphor in der Formalinkammer dem Spektrum des großen Quarzapparates ausgesetzt, so bilden sich alle Quecksilberlinien von 334 $\mu\mu$ an bis an die Grenze des vorhandenen Quarz-Ultraviolett (200 $\mu\mu$) schnell schwarz ab. Zuerst, innerhalb $^1/_2$ oder 1 Minute erscheint die starke Linie 313 $\mu\mu$, dann folgen die kürzerwelligen Linien, zuletzt, nach 5 oder 10 Minuten[1]), die schwächere Linie 334 $\mu\mu$, während alles längerwellige Ultraviolett, namentlich auch die starke Linie 366 $\mu\mu$, sowie das sichtbare Spektrum unabgebildet bleiben. Es geht daraus hervor, daß die im Quarz-Ultraviolett sehr starke Wirkung gegen das Glasultraviolett zu, etwa bei 334 $\mu\mu$, einen steilen Abfall erleidet und im längerwelligen Glasultraviolett, sowie im sichtbaren Gebiet vollständig fehlt. Damit in Übereinstimmung ist die Beobachtung, daß hinter dickem Glas selbst das volle Licht der Quecksilberlampe nur schwach wirkt; so wurde hinter 2,2 mm dickem Glas in 10 cm Abstand von dem Leuchtrohr der Lampe erst nach 15 Minuten deutliche Schwärzung erhalten, hinter 0,6 mm Glas schon nach 2 Minuten (ohne Glas schon nach wenigen Sekunden). Daß Sonnen- oder Tageslicht selbst hinter (nicht zu dickem) Glas nach langer Zeit merklich die Zinkphosphore verdirbt, was bereits Herr Hausser beobachtet hat[2]), ist hiernach ebenfalls verständlich, denn die Sonnenstrahlung reicht nach Durchsetzung der Erdatmosphäre noch immer spurenweise bis 310 $\mu\mu$, und gewöhnliches Glas

1) Die Zeitangaben beziehen sich auf einen frisch in die Formalinkammer gebrachten feinkörnigen ZnCu α-Phosphor. War der Phosphor schon mehrere Tage in der Kammer gewesen, so beginnt die Abbildung des Spektrums schon innerhalb einer Sekunde sichtbar zu werden.

2) W. Hausser, a. a. O. S. 9.

ist in genügend dünner Schicht ebenfalls bis dahin einigermaßen durchlässig.

Vergleicht man diese spektrale Verteilung der Schwärzungswirkung mit der spektralen Verteilung der Phosphorenszenzerregung des ZnCu α-Phosphors, so findet man entschiedene Nichtübereinstimmung. Die Phosphorenszenzerregung hat ihr erstes Maximum bei etwa 430 $\mu\mu$, ihr zweites bei 360 $\mu\mu$[1]); diese beiden Wellenlängen erregen intensivstes Leuchten des Phosphors, aber sie bringen keine Schwärzung hervor. Ebenso liegt die Stelle fast plötzlichen Beginns der Schwärzungswirkung (434 $\mu\mu$) gerade bei einem Minimum der Phosphoreszenzerregung (etwa mitten zwischen dem zweiten und dritten Phosphorenszenzmaximum). Wären also die Herren Löb und Millikan nur bis zum Studium der spektralen Verteilung vorgedrungen, so hätten sie das Unhaltbare ihrer Annahme des Zusammenhangs der chemischen Wirkung mit der Phosphoreszenzerregung wohl sogleich einsehen müssen. Dagegen ist der Zusammenhang der Phosphoreszenzerregung mit der lichtelektrischen Wirkung — der Kernpunkt der von mir eingeführten Theorie der Phosphoreszenz, welche die genannten Herren bezweifeln wollen — stets, auch beim Studium der spektralen Verteilung aufs klarste zutage getreten.[2]) Der Nichtzusammenhang der chemischen Wirkung mit der Phosphoreszenzerregung[3]) zeigt sich auch noch in ganz anderer Weise aufs unzweideutigste. Die Schwärzung durch das Licht

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 659. 1910; R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 209. 1921.

2) Siehe Lenard und Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 476. 1909, außerdem die sehr verfeinerte neue Untersuchung von K. Göggel, Ann. d. Phys. 67. S. 301. 1922 und auch schon Elster- und Geitel-Festschr. S. 687. 1915.

3) Daß man einen Zusammenhang von Phosphoreszenz- (auch Fluoreszenz-) Erregung und chemischer Wirkung noch immer festzuhalten sucht, hängt wohl mit der noch immer anzutreffenden irrtümlichen Annahme eines Verbundenseins von chemischer Wirkung und Elektronenbefreiung zusammen, welche letztere allerdings Grundvorgang der Phosphoreszenz ist. Chemische Wirkung hängt aber durchaus nicht immer mit Elektronenbefreiung zusammen (was anscheinend nach Beobachtungen von Herrn Haber angenommen wird), sogar wohl überhaupt nur in gewissen Sonderfällen (siehe Lenard und Ramsauer, „Wirkungen ultravioletten Lichtes" V. S. 8 uf, Heidelb. 1911).

tritt nämlich nicht nur bei ZnCu α-Phosphoren, sondern ganz ebenso gut auch bei reinem, von Cu und anderen wirksamen Metallen möglichst freiem und daher nicht oder nur spurenweise phosphoreszenzfähigem Zinksulfid auf[1]), falls dasselbe nur vorgeglüht ist, und ebenso, wieder ganz ohne Rücksicht auf das wirksame Metall, bei allen guten ZnS-Phosphoren, von denen die hervorragendsten versucht wurden[2]), nämlich: ZnCu α, ZnCu β, ZnCu γ, ZnMn α, ZnAg β, ZnBi α. Dabei ist die spektrale Verteilung der Schwärzung in allen diesen Fällen dieselbe, wie oben ZnCu α beschrieben, während die Erregungsverteilungen der verschiedenen genannten Phosphore sehr verschieden gelegen sind. Damit ist erwiesen, daß die — an die spektrale Verteilung geknüpften — Lichtenergieverbrauche für die Schwärzungswirkung einerseits und für die Phosphoreszenzerregung andererseits[3]) nichts miteinander zu tun haben, und zwei Vorgänge, die gesonderte Energiezufuhren haben, können nicht wie Ursache und Wirkung zusammenhängen.

Ebenso wie einerseits nicht phosphoreszenzfähiges Schwefelzink gute Schwärzung zeigte, fehlte umgekehrt andererseits Schwärzung bei manchen ZnS-Phosphoren, oder sie trat nur sehr schwach auf. So bei einem ZnBi γ-Phosphor und bei ZnNi-Präparaten. Es waren dies aber ausschließlich nur stark gefärbte Körper — der erstgenannte graubraun und deshalb auch schlecht leuchtend, die Ni-Präparate tiefgelb —, und es ist anzunehmen, daß hier das wirksame Licht im Füllmaterial stark absorbiert wird, ehe es an diejenigen Moleküle gelangt, welche der Schwärzung unterliegen[4]), womit die von Dr. To-

1) Es wurde von Herrn Dr. Tomaschek analytisch und nach Herrn Scheifeles Verfahren elektrolytisch gereinigtes ZnS benutzt, das auch nach Glühen nur spurenweise phosphoreszenzfähig war. (Vgl. R. Tomaschek, a. a. O.)

2) Meist hergestellt von deren erstem gründlichen Erforscher R. Tomaschek. Auch ausgezeichnete käufliche ZnCu α- und ZnCu γ-Phosphore habe ich benutzt, deren Überlassung ich der Braunschweiger Chininfabrik und neuerdings besonders Herrn Dr. Jahoda in Wien und der Firma Merz & Benteli in Bern verdanke.

3) S. den Nachweis des Zusammenhangs von Erregungsverteilung und Lichtabsorption in „Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz". Heidelb. Akad. 1914.

4) Daß auch die ZnNi-Präparate, welche nicht phosphoreszenzfähig sind (s. Tomaschek, a. a. O.), dennoch Zentrenmoleküle enthalten, zeigt

maschek studierten Absorptionsspektren der Ni-Präparate übereinstimmen (starke Absorption schon von 500, noch mehr von 480 $\mu\mu$ an über alles Violett und weiter).

Entschwärzende Wirkung war bei keinen Wellenlängen des Intraquarzviolett und des sichtbaren Spektrums zu bemerken.

6. Daß *nicht die gewöhnlichen ZnS-Moleküle* es sind, denen die Schwärzung zukommt, zeigte sich schon dadurch, daß, wie bereits angegeben, eine Vorerhitzung notwendig war, um Schwärzung im Licht zu erhalten. Auf nassem Wege, durch Fällung mittels H_2S hergestelltes und ohne Erhitzung getrocknetes ZnS zeigte die Wirkung nicht oder nur als schwache Bräunung nach lange fortgesetzter intensiver Belichtung in Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Formaldehyd oder besser SO_2. Glühen des Sulfids, wie es auch zur Phosphorbereitung notwendig ist[1]), genügt — ohne jede Hinzufügung von Metall und auch ohne jeden Schmelzzusatz —, um dasselbe sehr lichtempfindlich zu machen. Auch alle die erwähnten empfindlichen ZnS-Phosphore sind bekanntlich in der Glühhitze hergestellt und lassen sich auf nassem Wege nicht gewinnen. Man darf annehmen, daß der Schwärzung dieselben polymerisierten Sulfidmoleküle unterliegen, die als Zentrenmoleküle bei den Erdalkaliphosphoren bereits ausführlich studiert sind[2]) und die bei genügend hoher Temperatur sich bilden.[3]) Ob diese Moleküle auch ein wirksames Metallatom (Cu, Mn, Bi usw.) enthalten (also vollständige Phosphoreszenzzentren sind), oder ob nicht, ist nach den vorgetragenen Erfahrungen gleichgültig.

---

ihre Druckfarbe (Tomaschek, a. a. O. S. 196), und dies schließt die sonst naheliegende Annahme aus, daß die Schwärzung hier deshalb ausbleibe, weil Ni die Zentrenmolekülbildung verhindere.

1) S. hierüber und auch über die Vorsichtsmaßregeln, welche zur Verhinderung von Oxydation beim Glühen erforderlich sind, R. Tomaschek (a. a. O.).

2) S. die Zusammenfassung in „Ausleuchtung und Tilgung", 1918.

3) Daß unter Umständen lange Zeiten hohe Temperaturen ersetzen können, ist an dem Beispiel des auf einem schwefelwasserstoffhaltiger Luft ausgesetzten Zinkdache gebildeten Phosphors gezeigt, dessen Kenntnis wir Herrn Direktor Dr. Bosch verdanken (vgl. R. Tomaschek, a. a. O, S. 19, Fußnote). Auch für die Verfärbung im Licht war nicht durchaus Glühen des ZnS erforderlich, sondern es zeigte sich auch schon nach Trocknung bei etwa 250° deutliche Braunfärbung mit derselben spektralen Verteilung wie oben angegeben.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung ist es, daß genügend hoher Druck die Fähigkeit des Sulfides, im Licht geschwärzt zu werden, vernichtet. Der Versuch wurde mit ZnCu α ausgeführt, das im Achatmörser andauernd kräftig verrieben war — wobei die bereits bekannte fleischfarbene oder schwachbräunliche Verfärbung eintritt[1]) — und das nachher in der Formalinkammer andauernd belichtet keine Schwärzung zeigte. Es sind bekanntlich eben die komplexen Zentrenmoleküle bzw. die Phosphoreszenzzentren, welche durch den Druck zerstört werden.[2])

7. *Zinkoxyd* zeigte weder geglüht noch ungeglüht irgendwelche Schwärzung im Licht der Quecksilberlampe. Dabei zeigte das benutzte Oxyd in geglühtem Zustande starkes grünes Leuchten (wohl unzweifelhaft infolge geringen Cu-Gehaltes); auch ergab es die bekannte bräunliche Druckfarbe.[3])

Daß *Erdalkaliphosphore* ebenfalls keine bleibende Veränderung bei Belichtung erfahren, ist schon lange bekannt; wäre irgendeine dauernde Lichtwirkung vorhanden, so hätte sie bei den sehr zahlreichen veröffentlichten quantitativen Versuchen mit diesen Phosphoren von selbst sich zeigen müssen, auch wenn sie nicht besonders gesucht worden wäre. CaBi α in der Formalinkammer in 10 cm Abstand von der Quarz-

---

1) Elster- u. Geitel-Festschr., S. 676, Note 22. Bei R. Tomaschek (a. a. O. S. 195) wird die Druckfarbe „schokoladenbraun" genannt, was sie aber zu dunkel darstellt. Die Druckfarbe ist vielmehr bei ZnS so hell, daß es schwer ist, den bei den Erdalkalisulfiden studierten Einfluß des Lichtes auf ihre Entstehung zu verfolgen. Wir schreiben die Druckfarbe ebenfalls freigewordenen oder gelockerten Metallatomen zu (Elster- u. Geitel-Festschr. S. 684), wie die hier untersuchte Lichtschwärzung; daß erstere Farbe so viel zarter, heller ist, als die nur bei schwachem Auftreten als Bräunung erscheinende Lichtschwärzung, erklären wir daraus, daß im ersteren Falle die die Färbung bewirkenden Zn-Atome im ganzen farblos-pulverigen Material verteilt sind, während sie im letzten Falle alle nur an der Oberfläche sich befinden.

2) Lenard und Klatt, Ann. d. Phys. 12. S. 39. 1903 und Elster- u. Geitel Festschrift.

Bemerkenswert ist, daß bekanntlich die Lichtwirkung auf die Silberhaloide ebenfalls vorzugsweise auf komplexe Moleküle derselben ausgeübt wird (sog. Reifung der Trockenplattenemulsionen).

3) I. Tafel, a. a. O.

quecksilberlampe in sehr dünner, also gut zu durchstrahlender Schicht belichtet, zeigte keine Veränderungen weder im Aussehen noch in seiner Phosphoreszenzfähigkeit. Ohne Formaldehyd, im Quarzrohr, wurde in nur 5 cm Abstand von einer sehr intensiven Quarzamalgamlampe 4 Stunden lange Belichtung versucht und ebenfalls kein Unterschied zwischen belichtetem und beschattet gewesenem Teil des Phosphors gefunden. Auch im sehr kurzwelligen Licht der ultravioletten Funkenlichtquelle[1]) war keine bleibende Veränderung bei den Erdalkaliphosphoren zu finden. Der Versuch wurde mit CaBi α, SrBi α, BaCu α, ZnMn α ausgeführt, die ungefähr 10 Stunden lang (bei Gelegenheit anderer Arbeiten) in großer Nähe unbedeckt dem Funkenlicht ausgesetzt waren.[2])

Magnesiumsulfid scheint den Erdalkalisulfiden analog sich zu verhalten nach dem Ausfall von Versuchen an einem vortrefflich leuchtenden MgSSb-Phosphor[3]), der weder im bloßen Quarzgefäß noch in der Formalinkammer irgendwelche merkliche Veränderung im Spektrum der Quarzquecksilberlampe zeigte.

Dagegen zeigten Dr. Tiedes *Borsäurephosphore*, deren wirksame Bestandteile fluoreszenzfähige Kohlenstoffverbindungen sind, dauernde Veränderungen im Lichte. Dies ist von Herrn Dr. Tomaschek bei näherer Untersuchung dieser Phosphore festgestellt worden.[4]) Ich habe mich auf Versuche mit einem

---

1) Bis etwa 100 $\mu\mu$; Lenard u. Ramsauer, Heidelb. Akad. 1910.

2) *Kathodenstrahlen* (von 1und 1/3 Lichtgeschwindigkeit) in Entladungsröhren verfärben bei langdauernder Einwirkung Bariumphosphore unter Verminderung ihrer Phosphoreszenzfähigkeit. Der Versuch wurde besonders mit $BaCuLi_3PO_4$ ausgeführt, dessen hellgelbliche Eigenfarbe in braungrau sich verwandelte. Besondere Gasentwicklung trat dabei nicht auf. Die Schwärzung der ZnCu-Phosphore durch Kathodenstrahlen ist bereits allgemein bekannt geworden (s. die betr. Note zu 1); Herr Rupp hat sie im hiesigen Institut auch bei Versuchen am Aluminiumfensterrohr, also bei Ausschaltung aller Nebeneinflüsse der Gasentladung beobachtet.

3) Ich verdanke das Präparat Herrn Dr. Tiede, dem ersten Hersteller der Magnesiumsulfidphosphore (s. Ber. d. D. chem. Ges. 55. S. 69. 1922).

4) Wir verdanken auch hierzu das Material Herrn Dr. Tiede. Seine erste Mitteilung über diese ebenfalls von ihm entdeckte neue Gruppe von Phosphoren findet sich in dem Ber. d. D. chem. Ges. 55. S. 588. 1922.

Phenanthrenphosphor beschränkt.[1]) Eine dünne, ebene Schicht desselben zeigt, genügend lange dem intensiven Spektrum der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt, gelblichgrüne Verfärbung bei 240 bis 313 $\mu\mu$ und bei 215 $\mu\mu$. Es sind dies zwei Spektralbezirke, an welchen der Phosphor auch gut zu seinem grünen Dauerleuchten erregt wird; wir bezeichnen sie mit d_3 und d_2. Die langwelligste Erregungsstelle dieses Leuchtens, d_1, bei etwa 340 $\mu\mu$, zeigte dagegen keine dauernde Veränderung.[2]) Noch leichter als durch die gelbgrüne Verfärbung erkennt man die geänderten Spektralstellen durch nachträgliche Belichtung der Phosphorschicht mit der Eisenlampe. Die soeben genannten Stellen zeigen dann vermindertes Nachleuchten. Wie das Zusammenfallen der Verfärbungsstellen mit den Erregungsstellen d_2 und d_3 zeigt, steht bei diesem Phosphor die dauernde chemische Veränderung in engerer Beziehung zur Phosphoreszenzfähigkeit als bei den Zinksulfidphosphoren, womit auch übereinstimmt, daß die Veränderung nicht dem Grundmaterial, bzw. den Zentrenmolekülen angehört, wie bei ZnS, sondern offenbar dem hier das wirksame Metallatom ersetzende Phenenthrenmolekül. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß solche Moleküle bei dem mit der *d*-Erregung verbundenen Austritt eines Elektrons den Zusammenhalt verlieren, ebenso daß dieses nur dann erfolgt, wenn der Austritt des Elektrons mit überschüssiger Energie erfolgt, wie bei den kürzerwelligen Lichtquanten (d_2 und d_3), nicht bei den längerwelligen (d_1). Verfärbung und Zerstörung der Phosphoreszenzfähigkeit wären dann beide als Wirkung des verlorenen Zusammenhalts des Moleküls aufzufassen. Erhitzt man den veränderten Phosphor gelinde, so verschwindet die Verfärbung schnell und die Phosphorenszenzfähigkeit kehrt wieder. Offenbar haben die Zer-

1) Eingehende Veröffentlichung über die Borsäurephosphore erfolgt von Herrn Dr. Tomaschek.

2) Der Phosphor zeigt außerdem fleischfarbenes *m*-Leuchten bei gewöhnlicher Temperatur von 320 bis 420 $\mu\mu$, welche Spektralgegend aber ebenfalls keine bleibende Änderung erleidet. Die Stellen d_2 und d_3 sind nach Dr. Tomascheks Beobachtungen zugleich Stellen starker Lichtabsorption im Phosphor, während d_1 schwächer absorbiert wird. Alle diese Absorptionen, sowie die Erregungsverteilung besitzen übrigens sehr bemerkenswerte Feinstrukturen, worüber ebenfalls Dr. Tomascheks Veröffentlichung berichten wird.

fallsteile des wirksamen Moleküls und das verlorene Elektron dann wieder sich vereinigt. Solche Zerstörungen können natürlich nicht stattfinden, wenn statt des Moleküls ein einzelnes Atom das Lichtabsorbierende ist, wie bei den ZnS-Phosphoren oder den Erdalkali- oder Magnesiumphosphoren. Wohl aber kann ähnliches bei den fluoreszierenden Lösungen leicht zersetzlicher Farbstoffe vorkommen[1]); die chemische Änderung ist dann aber nur als eine die Phosphoreszenz bzw. die Fluoreszenz begleitende Nebenerscheinung aufzufassen, die (z. B. bei längerwelliger Erregung) auch fehlen kann, nicht als ein die Phosphorenszenz oder Fluoreszenz bedingender Vorgang.[2])

8. *Entschwärzung.* — In Übereinstimmung mit dem aus dem Vorhergehenden zu ziehenden Schluß, daß die Schwärzung eine Lichtzersetzung des Zinksulfids ist, steht das unter 3 bereits studierte chemische Verhalten des geschwärzten Stoffes, welches in jeder beobachteten Beziehung gleich dem von fein verteiltem Zink ist. Oxydationsmittel heben die Schwärzung auf, wie wir gefunden haben — Sauerstoff der Luft, besser Ozon, noch besser Wasserstoffsuperoxyd oder Chlor —; Reduktionsmittel befördern die Schwärzung — Formaldehyd, schweflige Säure. Auch die chemische Doppelstellung des Formaldehyds, sowohl reduzierend als auch oxydierend wirken zu können, scheint sich hier zu bewähren: bereits längere Zeit in der Formalinkammer eingeschlossen gewesenes Zinksufid wurde nicht nur sehr schnell — in wenig Sekunden — am Licht geschwärzt, sondern es verschwand auch in Pausen der Belichtung die Schwärzung auffallend schnell wieder — etwa nach $^1/_4$ Stunde; Schwärzung und Entschwärzung waren so am selben Präparat in beliebiger Wiederholung erhältlich. Daß die Schwärzung auch durch Erhitzung beseitigt werden kann, stimmt mit der Vorstellung überein, daß dabei eine Wiedervereinigung des ausgeschiedenen Zn mit dem zurückgebliebenen S stattfindet.

1) Man findet Angaben hierüber in der Literatur (Perrin, dessen Veröffentlichungen aber nicht erhältlich waren) und es ist auch eine altbekannte Tatsache, daß fluoreszierende Lösungen meist sehr lichtzersetzlich sind.

2) Da der Zusammenhalt der Atome im Molekül durch Elektronen erfolgt (Valenzelektronen), so ist es überhaupt und von vornherein klar, daß Elektronenaustritt aus Molekülen deren Zerfall bedingen kann, wenn auch im einzelnen darüber noch nicht viel bekannt ist (vgl. „Quantitatives über Kathodenstrahlen". S. 186, Note 378. Ver. wiss. Verleger, Berlin. 1918).

Sehr bemerkenswert ist, daß die durch alle die genannten Einflüsse erzielte Entschwärzung zugleich vollkommene Wiederherstellung der Phosphoreszenzfähigkeit mit sich bringt, wenn wirksames Metall zugegen war, z. B. bei ZnCu α. Es ist dies nicht überraschend wenn die Entschwärzung durch Erhitzung stattfand, wohl aber sehr, wenn beispielsweise Chlorgas gewirkt hatte. Man dürfte in letzterem Falle die Bildung von $ZnCl_2$ erwarten, was aber nicht eine Rückbildung, sondern eine fortgesetzte Zerstörung der Phosphoreszenzzentren bedeutete. Der Versuch zeigt jedoch, daß so gut wie vollständige Rückbildung der Zentren anzunehmen ist. Hat man eine sehr dünn aufgesiebte Schicht von ZnCu α durch intensive Belichtung so gut wie möglich durchgeschwärzt, was die Phosphoreszenzfähigkeit sehr vermindert, während sie an benachbarten, bei der Belichtung durch einen Schirm geschützten Stellen voll erhalten ist, und setzt man dann die Schicht einem der genannten Oxydationsmittel aus, so findet man nachher die ganze, wieder gleichmäßig hell gewordene Schicht auch vollkommen gleichmäßig phosphoreszenzfähig, so daß weder im Leuchten während einer erregenden Belichtung noch im Nachleuchten der geringste Unterschied zwischen den beschirmt und den geschwärzt gewesenen Teilen zu bemerken ist. Auch nach viermaliger Wiederholung von Schwärzung und Entschwärzung ist keine bleibende Änderung der Phosphoreszenzfähigkeit bemerklich. Auch mit dem Mikroskop betrachtet, erscheinen die kleinen Kriställchen, aus welchen das Phosphorpulver besteht, nach der Entschwärzung vollkommen unverändert in Gestalt, schwach gelblicher Farbe und Oberflächenbeschaffenheit, kurz in jeder merklichen Beziehung. Offenbar wirken also die Oxydationsmittel ebenso wie Erwärmung dahin, die durch das Licht zersetzten — oder vielleicht nur gelockerten — Zentrenmoleküle wieder so weit in ihren ursprünglichen Zustand zurückzuführen, daß keine Umgruppierung der Atome übrig bleibt. Damit stimmt überein, daß stets nur äußerst geringe Mengen von Oxydationsmitteln zur Wiederherstellung der Phosphoreszensfähigkeit notwendig sind, wenn Zeit gelassen ist, als wirkten dieselben nur katalytisch.

9. Allerdings könnte man meinen, daß die Schwärzung nur eine so dünne Oberflächenschicht betreffe, daß Bildung von ZnO oder $ZnCl_2$ bei deren Farblosmachung leicht unmerklich

bleiben könnte. In bezug auf Dünne der geschwärzten Schicht gibt dem die *mikroskopische Beobachtung* auch ganz recht. Betrachtet man das lichtgeschwärzte Pulver bei 50- bis 500facher Vergrößerung, so sieht man die Kriställchen in ihrer ursprünglichen, gelblichen Farbe und nur sehr dünn von einem schwarzen Netz- oder Punktwerk überzogen. Man kann auf diese schwarze Schicht auch bei 500facher Vergrößerung in so scharfen Umrissen einstellen, als es bei der Unebenheit der Oberfläche, auf welcher die Schicht sich befindet, nur irgend zu erwarten ist, und hieraus geht die außerordentliche Dünne der Schicht unzweifelhaft hervor. Benutzt man aber im dunklen Zimmer tief violettes Licht zur Belichtung des Präparates, so daß die gelbgrüne Phosphoreszenz der ungeschwärzten Teile genügend hell zur mikroskopischen Beobachtung erregt wird, und versucht man nun auf einen Kristallumriß einzustellen, so gelingt das nicht; offenbar leuchtet das ganze Innere der Kriställchen, und sie sind viel zu dick für scharfe Einstellung bei 500facher Vergrößerung im Gegensatz zur scharf einstellbaren geschwärzten Schicht. Ebenso ist demnach das Volum der geschwärzten Teile im Vergleich zum Gesamtvolum als sehr klein anzunehmen, und der Eindruck der Schwärzung aufs Auge, sowohl was Eigenfarbe als was Phosphoreszenzfähigkeit anlangt, ist nur wegen der metallischen Undurchsichtigkeit des Stoffes der dünnen Schicht so stark. Die Dünne der schwärzbaren Schicht ist auch verständlich aus zwei Gründen. Erstens fanden wir Wasser zur Schwärzung nötig, und dieses kann nur an der Oberfläche des festen, unlöslichen, kein Wasser aufnehmenden Stoffes vorhanden sein, und zweitens muß bei der Belichtung eine einmal gebildete, stark lichtabsorbierende Schicht das weitere Eindringen des wirksamen Lichtes in die Tiefe verhindern.

10. *Lichtelektrische Messung.* — Um die Annahme der Rückbildung der Phosphoreszenzzentren zu prüfen, habe ich Messungen des Phosphoreszenzlichtes wiederentschwärzter Schichten vorgenommen, die äußerst dünn, schleierartig auf Tragglas gesiebt waren um möglichst stark bei der Schwärzung ergriffen zu werden. Die zu messende Schicht konnte in fest vorgesehener Lage an eine lichtelektrische Kammer[1]) gebracht

1) Siehe über die jetzt schon sehr gebräuchlich gewordene Meßweise „Lichtsummen" S. 4. Heidelb. 1912.

werden, wo sie mit violettem Licht erregt wurde, während die Öffnung der Kammer mit einem Gelbfilter bedeckt war, das das violette Licht nicht durchließ, wohl aber das grüngelbe Phosphoreszenzlicht der ZnCn α-Bande. Eine Kaliumzelle, besser noch eine Rubidiumzelle in der Kammer gestattete gut die Messung der Phosphoreszenzintensitäten in Elektrometerskalenteilen bei 20 Sekunden währender Wirkung. Es wurde nur das Leuchten während der Erregung gemessen, wobei sich zeigte, daß wenige Minuten Vorbelichtung genügten, um dieses Leuchten konstant und unabhängig von früheren Erregungen zu machen, was auch bei der benutzten hohen erregenden Intensität und der kurzen Dauer der ZnCu α-Bande vorauszusehen war. Der geringe Leergang des Elektrometers bei geöffneter Kammer und erregender Belichtung eines leeren Tragglases, oder auch einer matten Aluminiumfläche anstelle des Phosphorpräparates wurde stets abgezogen, und die etwas veränderliche Kammerempfindlichkeit wurde durch eine unverändert aufbewahrte Normalschicht des Phosphors, außerdem mittels konstanter Glühlampe kontrolliert und zur Reduktion der Meßresultate berücksichtigt.

Die Messungen zeigten, daß stark geschwärzt erscheinende Schichten immer noch 0,3 der anfänglichen Phosphoreszenzintensität ergaben; Rückgang auf 0,05 war das äußerste, was in einem Falle erreicht wurde (15 Min. Belichtung der in Formalindampf befindlichen, mit Quarz bedeckten Phosphorschicht, 8 cm unter voll belasteter großer Quarzquecksilberlampe). Was die Wiederentschwärzung anlangt, so mußte berücksichtigt werden, daß das dazu meist benutzte Chlorgas den Phosphor auch an sich angreift. Es wurden deshalb stets zwei nahe gleiche Schichten zugleich benutzt, eine Schwärzungsschicht und eine Kontrollschicht. Beide wurden nebeneinander sowohl an die Quarzlampe in die Formalindämpfe (bzw. in mit Wasserdampf gesättigtes Wasserstoffgas) gebracht, nur die nicht zu schwärzende Kontrollschicht mit Glimmer beschattet, als auch bei der Entschwärzung nebeneinander dem mit viel Luft vermengten, in $KMnO_4$-Lösung gewaschenen Chlorgas ausgesetzt. Das Chlor wurde wirken gelassen bis beide Schichten gleich aussahen, was nur wenige Minuten dauerte, worauf schnell die chlorhaltige Luft durch ammoniakhaltige Luft verdrängt wurde. Zu be-

merken ist, daß die nach der Chlorierung auch bei der Kontrollschicht meist etwas zurückgegangene Phosphoreszenzfähigkeit nach einigen Stunden sich wieder erholte. Es sind in der folgenden Zusammenstellung nur Messungen angegeben, die genügend lange nach der Chlorierung bei bereits so gut wie konstant gewordenem Zustand des Phosphors stattgefunden haben.

Lichtelektrisch gemessene Phosphoreszenzhelligkeiten (wirksame Zentrenzahlen) von ZnCu α-Schichten.

	Anfang	Nach erster Schwärzg. und Entschw.	Nach zweiter Schwärzg. und Entschw.	Nach dritter Schwärzg. und Entschw.	Nach vierter Schwärzg. und Entschw.	Nach nochmaliger Entschw.
Schwärzungsschicht	1·00	0·43 (Entschw. unvollk.)	0·72	0·79	0·75	0·79
Vergleichsschicht	1·00	0·99	0·90	0·88	0·90	0·94

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß abgesehen von der ersten Entschwärzung, die unvollständig war, kein wesentlich anderer Rückgang der Phosphoreszenzfähigkeit nachweisbar war, als der bei gleicher Behandlung auch ohne Schwärzung eintrat. Der nach der zweiten Entschwärzung merklich erscheinende Unterschied zwischen der geschwärzt gewesenen und der Kontrollschicht vergrößerte sich nicht im mindesten weiter bei der dritten und vierten Entschwärzung. Daß letztere Entschwärzung vollkommen war, wurde durch die fünfte, ohne vorhergegangene neue Schwärzung vorgenommene Chlorierung erwiesen, die, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, gegenüber der vierten Chlorierung keinewesentlich veränderten Resultate aufweist. Es ist also in der Tat kein deutliches Zeichen zu finden gewesen von einer nach der Entschwärzung übrig bleibenden Zerstörung der Phosphoreszenzzentren. Ähnliche Messungsresultate wie in obiger Zusammenstellung ergaben sich auch, wenn die Entschwärzung statt durch Chlor durch Schwefelammondämpfe bewirkt wurde, was allerdings viel längere Zeit erforderte.

11. Man hat also keinen Anhalt für eine andere Annahme als diese, daß Oxydationsmittel nicht endgültig die ausgeschiedenen oder gelockerten Zn-Atome in neue Bindungen bringen, sondern daß sie eine *Rückvereinigung* derselben mit den Atomen als Endresultat ergeben, so daß die von der Schwärzung ergriffen gewesenen Moleküle wieder ganz in ihren ursprünglichen Zustand zurückkommen. Auch die Beobachtung, daß eine schon dreimal geschwärzt und wieder entschwärzt gewesene Schicht noch ganz ebenso stark schwärzbar sich zeigte als daneben befindliche noch niemals geschwärzt gewesene Teile derselben Schicht, zeigt an, daß nicht etwa eine Anhäufung von ZnO, bzw. $ZnCl_2$ an der Oberfläche, verbunden mit einem Verbrauch der in der äußersten Schicht liegenden, der Schwärzung zugänglichen Zentrenmoleküle stattgefunden haben kann, wie es der Fall sein müßte, wenn Rückbildung nicht stattfände.

Die hiermit ersichtliche auffallend leichte Wiederherstellbarkeit der lichtzerstörten Zentrenmoleküle stimmt übrigens gut überein mit der leichten, auch bei gar nicht hohen Temperaturen erfolgenden Entstehung dieser Zentren, welche wir durch die Beobachtung belegen konnten, daß ein Zinksulfidphosphor auch bei Temperaturen weit unter Glühhitze sich ausbildete, wenn nur genügend lange Zeit dazu gelassen war.[1]) Verständlich ist es auch, daß die Bildung der Zentrenmoleküle um so leichter erfolgen kann, wenn — wie nach der Lichtschwärzung — die nötigen Bestandteile in dichter Nähe und vielleicht auch noch richtiger Lage bereits nebeneinander vorhanden sind.[2]) Die Oxydationsmittel spielen bei dieser Rückbildung dann nur eine „katalytische" Rolle.

Besonders eigentümlich ist die *Rolle des Wassers*, dessen Gegenwart wir für die Lichtschwärzung notwendig gefunden haben.

---

1) Vgl. die betr. Fußnote zu 6. Immerhin dürften in dem dort erwähnten Falle die auf Dächern manchmal sehr hohen Sommertemperaturen mitgewirkt haben, während aber doch wohl Temperaturen über 50° C ausgeschlossen waren. Ein 7 Jahre lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrter, druckzerstörter ZnCu α-Phosphor zeigte keine Zeichen von Rückbildung seiner Zentren.

2) Vgl. den ähnlichen Fall der Wiederentfärbung bei den druckzerstörten und gefärbten Erdalkaliphosphoren. Elster- u. Geitel-Festschr. S. 685.

Allerdings ist Gegenwart von Wasser zum Ablauf sehr vieler chemischer Vorgänge notwendig oder doch förderlich, bei denen es im Endresultat gar nicht beteiligt ist. Beispielsweise findet man angegeben, daß Natriummetall in ganz trockenem Chlorgas sich nicht entzünde, ganz trockenes Chlorknallgas im Lichte nicht explodiere. Jedoch genügen in solchen Fällen offenbar so geringe Spuren von Wasser, daß das Versagen der Reaktion beim vollständigen Fehlen desselben gar nicht leicht zur Beobachtung kommt. In unserem Falle der Lichtzersetzung des Zinksulfids fanden wir aber mehr Wasser notwendig; es mußte die Umgebung des Sulfids mit Wasserdampf gesättigt oder besser übersättigt sein, und noch besser war die Versenkung des Sulfids unter flüssiges Wasser. Vielleicht hängt der Mehrbedarf an Wasser in unserem Falle damit zusammen, daß hier ein fester Körper umsusetzen ist, bei dem außerordentlich viel mehr Moleküle in der Raumeinheit vorhanden sind als in dem meist beachteten Falle von Gasen. Man könnte annehmen, daß Wassermoleküle an Schwefelatome der Zentrenmoleküle sich lagern, die an der Oberfläche des Sulfids sich befinden und daß dadurch die Trennung von S und Zn befördert wird, gleich wie Wassermoleküle durch ihre Anlagerung an die noch verbundenen Ionen eines festen Salzes bekanntlich die Trennung dieser Ionen — gleichzeitig mit der Lösung des Salzes — bewirken.[1]) Es könnte aber auch die Anlagerung eine Förderung der Lichtabsorption in den S-Atomen zur Folge haben. Jedenfalls muß die Abtrennung von Zn und S durch die Energie des absorbierten Lichtes erfolgen; die für je eine Abtrennung erforderliche Mindestenergie ist aus der oben ermittelten Wellenlängengrenze unmittelbar angebbar.

Daß *nur Zentrenmoleküle* die Lichtschwärzung erfahren, könnte durch die Annahme erklärt werden, daß nur diejenigen S-Atome der eben betrachteten Wirkung von Wasser und Licht

---

1) Die Vorstellung vom Lösungsvorgang und von der elektrolytischen Dissoziation als eines Anlagerungs- bzw. Ineinanderlagerungsvorganges habe ich früher entwickelt („Probleme komplexer Moleküle" I, Heidelb. 1914 und Ann. d. Phys. 61. S. 727 usf. 1920). Neuerdings ist der Gegenstand von Herrn K. Fajans weiter bearbeitet worden (siehe Phys. Ber. 3. S. 165. 1922).

unterliegen, die auch zur Vermittelung der Anlagerung fremder Metallatome (z. B. Cu in ZnCu α-Phosphor) befähigt sind, wozu nach früher entwickelter Vorstellung[1]) die Aneinanderbindung mehrer S-Atome erforderlich ist.

Heidelberg, Radiologisches Institut, 19. April 1922.

---

1) Siehe „Ausleuchtung und Tilgung" III. S. 76. Note 319. Heidelb. 1918.

(Eingegangen 22. April 1922.)

2. *Der Feinbau der Atomkerne und die Veränderung des Coulombschen Gesetzes im Innern der Kerne.*

I. Die Atomkerne von Lithium und Isohelium;

von Maximilian Camillo Neuburger.

Die ersten Arbeiten über die Abweichungen vom Coulombschen Gesetze in großer Nähe von elementaren elektrischen Ladungen sind von A. Smekal[1]) veröffentlicht worden, welcher die Atomkerne von Helium und von Rutherfords X_3 hierzu heranzog. Da man bei dem von uns angegebenen allgemeinen Kernmodell und von den aus diesem folgenden speziellen „Kernformeln" schon von einer Bestätigung[2]) durch die experimentelle Erfahrung sprechen kann, können jetzt auch andere Atomkerne in ihrem räumlichen Aufbau und zugleich die Veränderungen des Coulombschen Gesetzes ins Innere der Atomkerne genauer untersucht werden. Die von uns angegebenen Kernformeln[3]) haben etwa dieselbe Bedeutung wie die chemischen Bruttoformeln, sie sagen also gar nichts über die räumliche Lage der Kernbausteine in den Atomkernen aus.

Wir nehmen hier gleich von den weiter unten angegebenen Ergebnissen vorweg, daß nämlich die Abweichungen vom Coulombschen Gesetze bei den Atomkernen von höherer Ordnungszahl, als die von Smekal benützten geringer werden. Wir betrachten in dieser Arbeit den Atomkern von Lithium mit dem Atomgewicht 6 und den Atomkern von „Isohelium", das ist Rutherfords X_3. Letzteren Atomkern behandeln wir

1) A. Smekal, Wien. Ber. 129, S. 455—481. Nr. 5. 1920; 130. S. 149—157. Nr. 3/4. 1921.

2) M. C. Neuburger, Erwiderung auf die Arbeit von Herrn P. Valeras „Das Neuburgersche Kernmodell und die Erfahrung". Phys. Zeitschr. 23. 1922.

3) M. C. Neuburger, Phys. Zeitschr. 23. S. 133—136. Nr. 6. 1922.

deshalb noch einmal, da wir das Atomgewicht dieses Kernbausteines[1]) genauer bestimmen konnten und A. Smekal (a. a. O.) sich bei der Untersuchung über diesen Atomkern eines geringeren Atomgewichtes bedient hat.

Für die Untersuchung der Bewegungszustände in den Atomkernen bedienen wir uns der Kreisbahnen, obwohl diese für das Atom längst aufgegeben worden sind und wegen der Feinstruktur der Spektren auch aufgegeben werden mußten. Für Atomkerne sind aber derzeit Kreisbahnen noch genügend, so daß es heute noch nicht nötig ist z. B. mit Ellipsenbahnen zu rechnen, obwohl wahrscheinlich auch bei den Atomkernen elliptische Bahnen vorkommen dürften.

Die spezielle Kernformel für Li_6 ist nach unserem Kernmodell (a. a. O.)

$$F_k^{Li_6} = 2\alpha_i + \beta.$$

Es bedeuten α_i, die Atomkerne von Isohelium (Atomgewicht 3) und β das Kernelektron. Im Li_6-Kern rotieren die beiden α_i-Teilchen um das Kernelektron, und zwar darf man vorläufig die Annahme machen, daß die beiden α_i-Teilchen auf einem „Ringe" um das β-Teilchen rotieren. Diese Annahme ist nicht neu, sie wurde für den Helium- und Isoheliumkern zuerst von Lenz[2]) und später von A. Smekal[3]) gemacht und auch rechnerisch durchgeführt.

Die dynamische Gleichgewichtsbedingung lautet daher

$$\frac{\mu v_R^2}{\varrho} = \frac{e^2}{\varrho^2} F \tag{1}$$

und die Quantenbedingung für das Impulsmoment

$$\mu v_R \varrho = \frac{h}{2\pi}, \tag{2}$$

wobei μ die Masse der α_i-Teilchen, v_R deren Geschwindigkeit und ϱ den Radius des Teilchenringes bezeichnen. Aus (1) und (2) folgt für ϱ

$$\varrho = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 \mu} F^{-1}, \tag{3}$$

---

1) M. C. Neuburger, Phys. Zeitschr. 23. 145—146. Nr. 7. 1922.

2) Von Lenz für He *ohne* Abänderung des Coulombschen Gesetzes.

3) Von Smekal für He und Isohelium *mit* Abänderung des Coulombschen Gesetzes (a. a. O.).

für v_R

$$v_R = \frac{2\pi e^2}{h} F \tag{4}$$

und für die Umlaufsfrequenz ω

$$\omega = \frac{4\pi^2 e^4 \mu}{h^3} F^2 . \tag{5}$$

Da die Ladung der rotierenden α_i-Teilchen zwei elektrische Elementarquanten und die Ladung des Zentralkörpers oder des „Mesokerns", wie wir vorschlagen wollen ihn zu bezeichnen, ein elektrisches Elementarquantum beträgt, so ist F durch den Ausdruck

$$F = 2 - 4 S_f$$

bestimmt. Die Zeichen f und S_f haben dabei die Bedeutung der Anzahl der rotierenden Teilchen, bzw. S_f den bekannten Wert

$$S_f = \frac{1}{4} \sum_{s=1}^{s=f-1} \frac{1}{\sin \frac{2\pi}{f}} .$$

Tabellen für die Werte von S_f finden sich bei N. Bohr, „Abhandlungen über Atombau" und A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien".

Für den Li_6-Kern ist S_f, da zwei Teilchen rotieren,

$$f = 2 \quad \ldots \quad S_f = \tfrac{1}{4}, \tag{6}$$

also

$$F = 1. \tag{7}$$

Die potentielle Energie wird in diesem Falle

$$E_{pot} = -\frac{8\pi^2 e^4 \mu}{h^2}, \tag{8}$$

die kinetische Energie

$$E_{kin} = +\frac{4\pi^2 e^4 \mu}{h^2} \tag{9}$$

und die Gesamtenergie W des Systems

$$W = -\frac{4\pi^2 e^4 \mu}{h^2} . \tag{10}$$

Die Stabilität des Systems ist durch die sinngemäße „Anwendung derjenigen Gleichung gegeben, die N. Bohr (a. a. O.)

für sein Atommodell mitgeteilt hat. Die Anschreibung dieser Gleichung kann hier unterbleiben, da der Ausdruck[1])

$$\frac{1}{\varepsilon} > k_{fg} - k_{fel},$$

mit obgenannter Bedingung von Bohr gleichbedeutend ist. ε ist die Ladung der rotierenden Teilchen und hat im Falle des Li_6-Kern den Wert 2. Die Werte von $k_{fg} - k_{fel}$ finden sich ebenfalls bei N. Bohr (a. a. O.). In unserem Falle ist

$$k_{fg} - k_{fel} = \tfrac{1}{3} \tag{11}$$

und somit die Stabilitätsbedingung

$$\tfrac{1}{2} > \tfrac{1}{3}. \tag{12}$$

Das Modell die Li_6-Kerns ist also stabil. Der obige Stabilitätsausdruck ist die aus der klassischen Mechanik ableitbare Gleichung für das Gleichgewicht für Ortsveränderungen der rotierenden Teilchen senkrecht zur Ebene des Ringes.

Da e, h und μ die Werte

$$e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}\, e\, s\, e,$$
$$h = 6{,}545 \cdot 10^{-27}\ \text{erg/sec},$$
$$\mu = 4{,}95 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$$

haben, erhält man vorerst folgende Zusammenstellung von Werten für den Li_6-Kern.

$$F = 1,$$
$$v_R = 2{,}18 \cdot 10^{8}\ \text{cm/sec},$$
$$\varrho = 9{,}62 \cdot 10^{-13}\ \text{cm},$$
$$\omega = 3{,}626 \cdot 10^{19},$$
$$E_{pot} = -\,4{,}74 \cdot 10^{7}\ \text{erg},$$
$$E_{kin} = 2{,}37 \cdot 10^{7}\ \text{erg},$$
$$W = -\,2{,}37 \cdot 10^{7}\ \text{erg}.$$

Wie man sofort erkennt, erhält man für ϱ einen viel zu großen und somit für W einen viel zu kleinen Wert. Wir verweisen bezüglich des Wertes von ϱ auf unsere Arbeit[2]) über die Dimensionen der Atomkerne.

---

1) J. W. Nicholson, Month. Not. Roy. Astro. Soc. 72. S. 52. 1912.
2) Erscheint demnächst.

Um zu mit der Experimentalerfahrung nicht in Widerspruch stehenden Werten zu gelangen, hat man die Abweichung des Coulombschen Gesetzes im Kerninnern zu berücksichtigen und daher das allgemeinere Kraftgesetz

$$\frac{e}{\varrho^a}$$

anzuwenden. Die Berechnungen können, da die Distanzen in unserem Modell des Li_6-Kerns von derselben Größenordnung sind mit einem mittleren Wert des, mit ϱ variablen Exponenten a durchgeführt werden. Die Bewegungsgleichungen lauten jetzt

(1a) $$\mu \varrho^{a-1} v_R^{\,2} = e^2 F',$$

(2) $$\mu \varrho v_R = \frac{h}{2\pi},$$

(13) $$F' = \varepsilon - \varepsilon^2 S_r,$$

also für Li_6

$$F' = 2 - 4 S'_f,$$

(14) $$S'_f = \frac{1}{2^a} \sum_{S'=1}^{S'=f-1} \frac{1}{\left(\sin \frac{S'\pi}{f}\right)^{a-1}}.$$

Die potentielle Energie wird nun

(15) $$E_{pot} = \frac{e^2}{\varrho^{a-1}} \cdot \frac{f F'}{1-a},$$

die kinetische Energie

(16) $$E_{kin} = \frac{f}{2\mu} \left(\frac{h}{2\pi\varrho}\right)^2$$

und wegen[1])

$$\bar{E}_{kin} = \frac{1-a}{2} \bar{E}_{pot}$$

(17) $$E_{kin} = \frac{e^2}{2\varrho^{a-1}} \cdot f F'.$$

Für die Gesamtenergie erhält man den Ausdruck

(18) $$W = \frac{3-a}{1-a} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 \mu \varrho^2} f.$$

---

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 2. Aufl. S. 475.

Der Radius ϱ bestimmt sich aus obigen Gleichungen zu

$$\varrho^{a-3} = \frac{4\pi^2 e^2 \mu}{h^2} F' . \tag{19}$$

Die Grenzwerte für den Exponenten a sind wegen der Quantenbedingung (A. Smekal, a. a. O.)

$$2 \leqq a < 3 .$$

Für den Li_6-Kern erhält man für a, F', ϱ und W die Werte in Tabelle 1.

Tabelle 1.

a	F'	ϱ in cm $\times 10^{-13}$	W in erg $\times 10^{-6}$
2,040	1,0270	2,95	— 2,82
2,044	1,0300	2,61	— 2,94
2,045	1,0307	2,53	— 3,13
2,046	1,0314	2,45	— 3,32
2,050	1,0341	2,07	— 4,24

Um den Wert für W auf andere Weise zu erhalten, ist es zweckmäßig, sich der Energie-Massebeziehung, welche die Relativitätstheorie liefert, zu bedienen. Bezeichnen die chemischen Symbole (Hei = Isohelium) zugleich die Atomgewichte und $\mathfrak{E}$ das „Atomgewicht" der Elektronen, so ist

$$(2\,\mathrm{Hei} - 3\,\mathfrak{E}) - (\mathrm{Li}_6 - 3\,\mathfrak{E}) \geqq \frac{W \cdot \mathrm{Hei}}{\mu c^2}$$

oder auch

$$\mathrm{Li}_6 \leqq \mathrm{Hei}\left(2 - \frac{W}{\mu c^2}\right)$$

und zahlenmäßig

$$2{,}2 \cdot 10^{-3} \geqq \frac{3{,}001 \cdot W}{4{,}455 \cdot 10^{-3}} .$$

Daraus folgt

$$W = -\,2{,}97 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{erg}.$$

Korrigiert man diesen Wert der Gesamtenergie W bei Berücksichtigung der Fehlerquellen um etwa 5 Proz., so wird

$$W = -\,3{,}13 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{erg}.$$

Dieser Wert findet sich in Tabelle 1 für

$$a = 2{,}045.$$

Man erhält also mit dem Kraftgesetz

$$\frac{e}{\varrho^{2,045}},$$

anstatt der früheren Werte jetzt folgende Zusammenstellung

$$F = 1{,}0307,$$
$$v_R = 8{,}31 \cdot 10^8 \text{ cm},$$
$$\varrho = 2{,}53 \cdot 10^{-13} \text{ cm},$$
$$\omega = 5{,}23 \cdot 10^{20},$$
$$E_{pot} = -\,6{,}55 \cdot 10^{-6} \text{ erg},$$
$$E_{kin} = \quad 3{,}42 \cdot 10^{-6} \text{ erg},$$
$$W = -\,3{,}13 \cdot 10^{-6} \text{ erg}.$$

Man kann die durch Zusammentritt von zwei α_i-Teilchen zu dem Li_6-Kern frei werdende Energie als die „Bildungswärme" der „Kernverbindung" bezeichnen. Da der Energiedefekt für das Grammatom Li_6

$$\triangle E = \triangle m \cdot c^2 = 0{,}0022\, c^2$$

ist, so wird die „Bildungswärme" Q

$$Q = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-3}\, c^2}{4{,}19 \cdot 10^{10}} = 4{,}72 \cdot 10^7 \text{ Cal}.$$

Eine Benützung der Relativitätskorrektion ist für das Modell des Li_6-Kerns nicht nötig, da

$$\frac{v_R}{c} = 2{,}77 \cdot 10^{-3}$$

ist.

Für den Kern des Isoheliums, das α_i-Teilchen, dessen Kernformel

$$F_k^{Hei} = 3\,H^+ + \beta$$

ist, folgt, daß die Gesamtenergie den Wert von

$$[(3\,H - 3\,\mathfrak{E}) + \mathfrak{E} - (Hei - 2\,\mathfrak{E})]\,\frac{m_H\, e^2}{H} = -\,3{,}28 \cdot 10^{-5} \text{ erg}$$

hat.

Tabelle 2 gibt die für das α_i-Teilchen erhaltenen Werte für a, F, ϱ und W, wobei für H und m_H die Werte

$$H = 1{,}00775,$$
$$m_H = 1{,}662 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

benutzt wurden.

Tabelle 2.

a	F'	ϱ in cm $\times 10^{-13}$	W in erg $\times 10^{-5}$
2,125	0,4610	1,56	— 3,14
2,126	0,4613	1,505	— 3,37
2,127	0,4616	1,45	— 3,59

Diese Werte sind mit den Ausdrücken (13), (14), (18), (19), berechnet. Nehmen wir hier als Korrektion der Fehlerquellen etwa 10 Proz des obigen Wertes von W, so wird die Gesamtenergie für das α_i-Teilchen

$$W = -\,3{,}60 \cdot 10^{-5}\,\text{erg}.$$

Für diesen Wert von W ergibt sich nach Tabelle 2

$$\underline{\varrho = 1{,}45 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}.}$$

Die „Bildungswärme" des α_i-Teilchen beträgt, da

$$\triangle E = 2{,}2 \cdot 10^{-2} c^2,$$

$$Q = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-2} c^2}{4{,}19 \cdot 10^{10}} = 4{,}72 \cdot 10^{8}\,\text{Cal}.$$

Die Abweichung vom Coulombschen Gesetze ist für den Isoheliumkern bedeutend größer als für den Li_6-Kern.

In unserer genetischen Übersicht[1]) kommt auch ein Atomkern vor, der zwei Teilchenringe bei nur einem „Mesokern" besitzen sollte. Es ist dies der Kern von B_9. Dieses Element wurde von F. W. Aston nicht aufgefunden, es existiert also gar nicht. Und in der Tat ergibt eine Durchrechnung seines Modells, daß dieser Atomkern völlig unstabil ist. Da unser allgemeines Kernmodell von allen bisher veröffentlichten Hypothesen die *geringste* Anzahl solcher unauffindbarer Elemente enthält, haben wir vorgeschlagen, solche Elemente als „Brückenelemente" zu bezeichnen, da sie wegen der genetischen Beziehungen der Atomkerne zueinander als Übergangsglieder nötig sind.

Den hier erhaltenen *oberen* Grenzen der Kernradien der Atomkerne von Li_6 und Isohelium stehen die *unteren* Grenzen[2])

1) Vgl. Fußnote 3, S. 574.
2) Vgl. Fußnote 2, S. 577.

$$Li_6 \ldots \varrho_{min} = 1{,}05 \cdot 10^{-13}\,cm,$$
$$Hei \ldots \varrho_{min} = 0{,}7 \cdot 10^{-13}\,cm$$

gegenüber.

Diesen unteren Grenzwerten für ϱ entspricht eine Gesamtenergie von

$$Li_6 \ldots W \sim 1 \cdot 10^{-5}\,erg.$$

Dieser Wert von W stellt die obere Grenze vor. Die Gesamtenergien der Atomkerne sind sicher nicht größer, da für die Emission von α- oder β-Teilchen bei den radioaktiven Atomkernen[1]) die *oberen* Grenzen der aufgewandten Energien etwa $5 \cdot 10^{-6}$ erg betragen, aber sicher geringer sind.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Abweichungen vom Coulombschen Gesetze bei Atomkernen von höherer Ordnungszahl als zwei viel geringer sind. Als Beispiel wird der Li_6-Kern behandelt.

Die *oberen* Grenzen der Radien der Atomkerne von Li_6 und Isohelium (Hei) sind

$$Li_6 \ldots 2{,}53 \cdot 10^{-13}\,cm,$$
$$Hei \ldots 1{,}45 \cdot 10^{-13}\,cm.$$

Der Kern des von F. W. Aston nicht aufgefundenen Elementes B_9 wird als völlig unstabil erklärt.

Wien, den 25. Mai 1922.

---

1) Vgl. Fußnote 2, S. 577.

(Eingegangen 19. Juni 1922.)

3. *Grundriß einer Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes;* *von George Jaffé.*

Sind verschieden temperierte Körper in ein materielles Medium eingebettet, und zwar unter solchen Umständen, daß die Wärmeleitung neben der Wärmestrahlung vernachlässigt werden kann, so wird das entstehende Strahlungsfeld notwendiger Weise anisotrop sein. Das gilt sowohl für stationäre, wie für zeitlich veränderliche Vorgänge, denn es könnte keine Energieübertragung von den wärmeren zu den kälteren Körpern, oder zwischen verschiedenen Stellen des Feldes stattfinden, wenn überall die Strahlungsintensität in allen Richtungen die gleiche wäre.

Das Zwischenmedium ist in strahlungstheoretischer Hinsicht durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und den Absorptionskoeffizienten der Wärmestrahlen, beide in Funktion von der Temperatur und der Schwingungszahl, gekennzeichnet, und der Strahlungszustand ist völlig beschrieben, wenn die Strahlungsintensität einer jeden Strahlenart an jeder Stelle des Feldes für jede Richtung bekannt ist. Es entsteht so die Aufgabe, den Strahlungszustand zu ermitteln, wenn Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorptionskoeffizient — im allgemeinsten Falle als Funktion des Ortes — gegeben und geeignete Grenzbedingungen vorgeschrieben sind, etwa der Art, daß Beschaffenheit und Temperatur der begrenzenden Körper, und damit die von ihnen ausgehende Strahlung, als bekannt angenommen wird. Diese Aufgabe ist rein phänomenologisch, wenn die Abhängigkeit der charakteristischen Zustandsgrößen, d. h. also der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und des Absorptionskoeffizienten des Mediums und des Emissionsvermögens der begrenzenden Körper, von Temperatur und Schwingungszahl als bekannt angesehen wird.

Für die Behandlung des so gekennzeichneten Problems erweisen sich zwei Verfahren als anwendbar. Das eine besteht

in der Auflösung einer linearen, inhomogenen Integralgleichung, die Hilbert aufgestellt und als Grundlage für eine „Kinetik der Strahlung" bezeichnet hat[1]); das zweite bildet eine Verallgemeinerung derjenigen Rechenmethode, die Eddington für seine Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sterne entwickelt hat.[2]) Beide Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen durch die Wahl der grundlegenden Zustandsgröße. Hilbert wählt hierzu den Emissionskoeffizienten, der als Funktion des Ortes zu bestimmen ist; die Strahlungsintensität als Funktion der Richtung wird dadurch zu einer abgeleiteten Größe, die sich durch einen Integrationsprozeß ergibt. Umgekehrt ist bei Eddington die Strahlungsintensität die primäre Unbekannte; aus ihr gewinnt man die Strahlungsdichte, und damit schließlich den Emissionskoeffizienten durch eine Integration.

Nach beiden Verfahren wird im Folgenden die Lösung in der Form von Reihen angesetzt werden, nach der Hilbertschen Methode allerdings unter Beschränkung auf den stationären Fall. Es wird sich zeigen, daß die beiden Ansätze sich ergänzen. Der physikalische Zustand wird nämlich in maßgebender Weise dadurch bestimmt, ob die Absorption als stark oder als schwach zu bezeichnen ist; natürlich muß noch genau festgelegt werden, unter welchen numerischen Verhältnissen der eine oder andere Fall vorliegt. Nun liefert die Eddingtonsche Methode eine sehr einfache Lösung für den Grenzfall sehr starker Absorption, während die Hilbertsche Integralgleichung umgekehrt für schwache Absorption bequem zu behandeln ist.

Im ersten Paragraphen werden die Grundgleichungen des Problems aufgestellt. Es sind zwei Gleichungen, die als „Kontinuitätsgleichung" und „Bewegungsgleichung" der Strahlung bezeichnet werden können; denn die erste spricht den Energiesatz für jedes Volumelement aus, und die zweite bringt zum Ausdruck, auf welche Weise Strahlung von bestimmter Richtung bei ihrem Fortschreiten um ein Wegelement ihre Intensität durch Absorption und Neuemission verändert. Zur Behandlung dieser Gleichungen wird die Strahlungsintensität in Form einer Reihe angesetzt, die nach allgemeinen Kugelfunktionen fortschreitet. Die ersten Koeffizienten dieser Reihe haben eine einfache

1) D. Hilbert, Physik. Zeitschr. 13. S. 1056. 1912.
2) A. S. Eddington, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 351. 1921.

physikalische Bedeutung: der Koeffizient nullter Ordnung steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Strahlungsdichte, und die drei Koeffizienten erster Ordnung sind den Komponenten eines Vektors proportional, der dem Wärmestrom in der Theorie der Wärmeleitung analog ist und als „Strahlungsstrom" bezeichnet wird. Durch Einführung dieses Vektors vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung außerordentlich, während sich aus der Bewegungsgleichung partielle Differentialgleichungen für die Koeffizienten der Kugelfunktionenreihe ergeben.

Im zweiten Paragraphen wird das stationäre Problem behandelt. Dabei zeigt sich, daß in Verallgemeinerung eines für isotrope Strahlung gültigen Satzes der Emissionskoeffizient der Strahlungsdichte proportional ist. Bei Beschränkung auf den Grenzfall starker Absorption ist der Zustand durch Strahlungsdichte und Strahlungsstrom in ausreichender Weise bestimmt und es ergibt sich das einfache Resultat, daß der Strahlungsstrom dem Gefälle der Strahlungsdichte proportional ist. Die Verhältnisse liegen also dann völlig analog denjenigen bei der Wärmeleitung; es tritt nur — wenn die Gesamtstrahlung betrachtet wird — die vierte Potenz der absoluten Temperatur an Stelle der ersten und eine, dem Absorptionskoeffizienten umgekehrt proportionale Materialkonstante an Stelle des Wärmeleitvermögens. Die nächste Approximation läßt sich noch allgemein behandeln, aber die Berücksichtigung höherer Glieder führt zu weitläufigen Rechnungen und erfordert für die Grenzbedingungen besondere Betrachtungen, die nur für den einfachsten Sonderfall — das lineare Problem — durchgeführt werden.

Für den Fall schwacher Absorption läßt sich die Lösung der Hilbertschen Integralgleichung in eine Reihe entwickeln, die nach steigenden Potenzen des Absorptionskoeffizienten fortschreitet, und deren einzelne Glieder durch iterierte Integration gefunden werden können. Als Beispiel wird wiederum das eindimensionale Problem behandelt.

Der dritte Paragraph enthält die Theorie nicht stationärer Vorgänge, jedoch unter Beschränkung auf den Grenzfall starker Absorption. Es herrscht dann wiederum eine weitgehende Analogie mit den entsprechenden Problemen der Wärmeleitung. Die Fouriersche Methode bleibt anwendbar, wie an

dem einfachsten Spezialfall gezeigt wird, und die Analogie wird vollständig — in dem oben dargelegten Sinne —, wenn man eine einschränkende Bedingung über die Natur der Anfangszustände einführt.

Im vierten Paragraphen endlich wird, wiederum unter Beschränkung auf den erwähnten Grenzfall, Wärmeleitung und Wärmestrahlung nebeneinander behandelt. Die Gleichungen, zu denen man so gelangt, gestatten insbesondere zu entscheiden, wann die eine Form der Energieübertragung neben der anderen zu vernachlässigen ist. Stationäre Probleme lassen sich unmittelbar auf die entsprechenden Aufgaben der Wärmeleitungstheorie zurückführen.

§ 1. Die Grundgleichungen.

Wir werden unser Problem in der elementarsten Form behandeln und darum eine Reihe von vereinfachenden Annahmen einführen. Der Träger des Strahlungsfeldes, das Medium M, soll in materieller Beziehung als homogen und isotrop, außerdem als ruhend vorausgesetzt werden. Eine Übertragung von Wärmeenergie soll nur durch Strahlung erfolgen; der Einfluß der Wärmeleitung wird also völlig vernachlässigt. Erst im letzten Paragraphen wird untersucht werden, unter welchen physikalischen Bedingungen diese Vernachlässigung statthaft ist.

Von einer Streuung und Dispersion der Wärmestrahlen soll abgesehen werden. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit habe demnach überall im Felde den konstanten Wert q. Das Strahlungsfeld sei von einer Reihe von Körpern $K_1, K_2, \ldots$ begrenzt, deren jeder sich auf konstanter absoluter Temperatur T befinde und eine ideal schwarze Oberfläche besitze. Unter dieser Annahme braucht auch die Reflexion nicht berücksichtigt zu werden. Erstreckt sich das Feld ins Unendliche, so möge dort die Grenzbedingung $T = 0$ herrschen.

In der Bezeichnung der Zustandsgrößen schließen wir uns an Plancks „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung“ [1]) an. Es bedeute demnach $\mathfrak{K}_\nu$ die spezifische Intensität der linear polarisierten monochromatischen Strahlung von der Schwingungszahl ν. Wir werden durchweg die

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 3. Aufl. Leipzig 1919.

Strahlung als unpolarisiert behandeln und im Anschluß an Planck mit $2\mathfrak{K}_\nu$ die Intensität der unpolarisierten Strahlung bezeichnen. Sie ist, außer von der Schwingungszahl ν, noch vom Ort und von der Richtung im Raum abhängig. Zur Bezeichnung der Lage wählen wir rechtwinklige Koordinaten x, y, z, und zur Festlegung von Richtungen führen wir die beiden Winkel ϑ und φ ein, die bei Gebrauch räumlicher Polarkoordinaten mit der x-Achse als Polarachse auftreten. Es ist also $\mathfrak{K}_\nu$ Funktion von ν, x, y, z, ϑ, φ und t.

Die Gesamtintensität der Strahlen aller Schwingungszahlen in einer gegebenen Richtung sei K, so daß

$$K = \int_0^\infty 2\mathfrak{K}_\nu \, d\nu \tag{1}$$

zu setzen ist.

Die von einem Volumelement dv während der Zeit dt im Öffnungskegel $d\Omega$ und im Spektralintervall $d\nu$ ausgesandte Energie sei

$$2\varepsilon_\nu \cdot dv\, dt\, d\Omega\, d\nu,$$

und es werde

$$e = \int_0^\infty \varepsilon_\nu \, d\nu \tag{2}$$

gesetzt. Diese Emission stellt die reine Temperaturstrahlung dar. Wir wollen nun noch berücksichtigen, daß in jedem Volumelement Wärmeerzeugung, etwa auf Kosten chemischer oder anderer Energieformen, stattfinde. Demgemäß bedeute

$$2\mathfrak{E}_\nu \cdot dv\, dt\, d\Omega\, d\nu$$

diejenige Energiemenge vom Bereich $d\nu$, die im Volumelement dv auf Kosten anderer Energiearten entsteht und während dt in der Richtung $d\Omega$ emittiert wird. Analog Gleichung (2) soll

$$E = \int_0^\infty \mathfrak{E}_\nu \, d\nu \tag{3}$$

gesetzt werden.

Den Absorptionskoeffizienten der Strahlung von der Schwingungszahl ν bezeichnen wir mit a_ν.

Die räumliche Strahlungsdichte u_ν der Strahlung von der Schwingungszahl ν ergibt sich in bekannter Weise[1]) zu

$$u_\nu = \frac{2}{q} \int \mathfrak{K}_\nu \, d\Omega, \tag{4}$$

und demnach wird die Gesamtstrahlungsdichte

$$u = \int_0^\infty u_\nu \, d\nu = \frac{1}{q} \int K \, d\Omega. \tag{5}$$

Wir definieren nun noch eine wichtige Zustandsgröße, von der sich zeigen wird, daß sie den Charakter eines Vektors hat. Sei nämlich df ein irgendwie orientiertes Flächenelement, und werde die Richtung seiner Normale durch die Werte ϑ_0 und φ_0 bezeichnet, so soll

$$\mathfrak{S}_\nu (\vartheta_0, \varphi_0) \cdot df \, dt \, d\nu$$

diejenige Energiemenge vom Bereich $d\nu$ sein, welche in der Zeit dt mehr von der negativen Seite von df zur positiven hindurchstrahlt als umgekehrt. Als positiv ist dabei diejenige Seite bezeichnet, nach welcher die Normale hinweist. $\mathfrak{S}_\nu (\vartheta_0, \varphi_0)$ ist offenbar an jeder Raumstelle eine Funktion der Richtung. Da der Cosinus des Winkels ξ, den die Normale mit einer beliebigen Richtung ϑ, φ bildet, durch die Gleichung

$$\cos \xi = \cos \vartheta \cos \vartheta_0 + \sin \vartheta \sin \vartheta_0 \cos (\varphi - \varphi_0)$$

gegeben ist, hat man nach der obigen Definition

$$\left\{ \begin{aligned} \mathfrak{S}_\nu (\vartheta_0, \varphi_0) = 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \mathfrak{K}_\nu [&\cos \vartheta \cos \vartheta_0 \\ &+ \sin \vartheta \sin \vartheta_0 \cos (\varphi - \varphi_0)] \sin \vartheta \, d\vartheta. \end{aligned} \right. \tag{6}$$

Die entsprechende Größe, die durch Integration nach der Schwingungszahl entsteht, definieren wir durch die Gleichung

$$\left\{ \begin{aligned} S (\vartheta_0, \varphi_0) = \int_0^\infty \mathfrak{S}_\nu (\vartheta_0, \varphi_0) \, d\nu = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} K [&\cos \vartheta \cos \vartheta_0 \\ &+ \sin \vartheta \sin \vartheta_0 \cos (\varphi - \varphi_0)] \sin \vartheta \, d\vartheta. \end{aligned} \right. \tag{7}$$

Nunmehr sind wir in der Lage, die Grundgleichungen aufzustellen. Zur Ableitung der Kontinuitätsgleichung der Strah-

1) M. Planck, a. a. O., S. 23.

lung betrachten wir ein Elementarparallelepiped von den Kantenlängen dx, dy, dz. Seinen Energieinhalt bezeichnen wir mit $U\,dv$; dabei ist

$$U = u + \int_0^T c\,\varrho\,dT \tag{8}$$

zu setzen, wenn unter U die Strahlungsenergie und die „thermische Energie" — d. h. der Wärmeinhalt des materiellen Mediums — zusammengefaßt wird. Dabei bedeutet ϱ die Dichte und c die spezifische Wärme dieses Mediums.

Während des Zeitelementes dt erfährt U eine Änderung

$$\frac{\partial U}{\partial t}\,dt\,dv,$$

und zwar einerseits durch die Wärmeerzeugung auf Kosten anderer Energien im Betrage von

$$8\pi E\,dv\,dt,$$

und zweitens durch die Wärmestrahlung.

Wir wollen mit S_x, S_y, S_z den Wert von $S(\vartheta_0, \varphi_0)$ verstehen, wenn die Normalenrichtung des bei der Erklärung von $S(\vartheta_0, \varphi_0)$ eingeführten Flächenelementes mit der positiven x-, y- oder z-Achse zusammenfällt. Dann strahlt durch die zur x-Achse senkrechten Flächen des Elementarparallelepipeds die Energiemenge

$$-\frac{\partial S_x}{\partial x}\,dx \cdot dy\,dz\,dt$$

mehr ein als aus, und entsprechende Ausdrücke gelten für die anderen Flächen. So erhalten wir schließlich als Ausdruck des Satzes von der Erhaltung der Energie die erste Grundgleichung

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\left(\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z}\right) + 8\pi E. \tag{I}$$

Diese Gleichung enthält noch keinerlei Beziehung zur Absorption und Emission des Mediums M. Um eine solche Beziehung zu gewinnen, betrachten wir die Strahlung eines bestimmten Spektralintervalles, die innerhalb eines beliebigen Öffnungskegels $d\Omega$ fortschreitet. Sei s die Achse dieses Kegels, so denken wir uns einen unendlich kleinen Kreiszylinder von der Basis df und der Höhe ds, dessen Erzeugende parallel s sind. Fände weder Absorption noch Emission statt,

so würde die Strahlung, welche zur Zeit t durch die Grundfläche in den Zylinder eindringt, zur Zeit $t + ds/q$ ihn in unveränderter Intensität wieder verlassen, d. h. dann würde die Differenz

$$(9) \qquad 2\left(\mathfrak{K}_\nu\left(s + ds,\ t + \frac{ds}{q}\right) - \mathfrak{K}_\nu(s,t)\right) df\, dt\, d\Omega\, d\nu$$

verschwinden. Nun erfährt aber die betrachtete Energiemenge durch Absorption den Verlust

$$\alpha_\nu\, ds \cdot 2\mathfrak{K}_\nu\, df\, dt\, d\Omega\, d\nu$$

und infolge der Temperaturstrahlung und der Wärmeerzeugung den Gewinn

$$2(\varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu)\, df\, ds\, dt\, d\Omega\, d\nu.$$

Der daraus resultierende Überschuß muß der Differenz (9) gleich sein. So ergibt sich die Gleichung

$$(10) \qquad \frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial s} + \frac{1}{q}\frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial t} = \varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu - \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu.$$

Für die Gesamtstrahlung und unter Beschränkung auf stationäre Vorgänge ist diese Gleichung schon von Eddington aufgestellt.[1])

Die Richtung von s sei durch die beiden Winkel ϑ und φ gekennzeichnet; dann bestehen die Beziehungen

$$(11) \qquad \begin{cases} dx = ds\cos\vartheta, & dy = ds\sin\vartheta\cos\varphi, \\ & dz = ds\sin\vartheta\sin\varphi, \end{cases}$$

und wir erhalten aus (10) und (11) die zweite Grundgleichung

$$(II) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial x}\cos\vartheta + \dfrac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial y}\sin\vartheta\cos\varphi + \dfrac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial z}\sin\vartheta\sin\varphi \\ \qquad + \dfrac{1}{q}\dfrac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial t} = \varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu - \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu. \end{cases}$$

In der bisher gewonnenen Form sind die Gleichungen (I) und (II) der Behandlung nicht zugänglich, weil die „Kontinuitätsgleichung“ (I) eine Aussage über die Gesamtstrahlung und die „Bewegungsgleichung“ (II) eine Aussage über die spektral zerlegte Strahlung enthält. Für die weitere Behandlung bieten sich daher zwei Wege: entweder man beschränkt sich auf das Studium der Gesamtstrahlung, d. h. man verzichtet von vornherein auf die Kenntnis der spektralen Zerlegung, oder man sucht die Gleichung (I) „spektral zu zerlegen“, was

1) A. S. Eddington, a. a. O., S. 355.

jedoch nur auf Grund einer neuen, besonderen Annahme möglich ist.

Im ersten Falle ist Gleichung (II) nach ν zu integrieren. Man erhält so auf Grund der Definitionen (1), (2) und (3) und unter Einführung eines „mittleren Absorptionskoeffizienten" a die Gleichung

$$\text{(IIa)} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial K}{\partial x}\cos\vartheta + \dfrac{\partial K}{\partial y}\sin\vartheta\cos\varphi + \dfrac{\partial K}{\partial z}\sin\vartheta\sin\varphi \\ \qquad + \dfrac{1}{q}\dfrac{\partial K}{\partial t} = 2(e+E) - a\,K. \end{cases}$$

Nunmehr enthalten die Gleichungen (I) und (IIa) als Unbekannte die Größen K, e und T; denn E und a sind als gegeben anzusehen, und U und S sind durch die Beziehungen (8), (5) und (7) auf K und T zurückgeführt. Es muß also dann noch eine Beziehung gegeben sein, die etwa die Strahlungsdichte u mit der absoluten Temperatur verknüpft. Es liegt am nächsten, die Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes

$$\text{(12)} \qquad u = n^2\,a\,T^4 \qquad \begin{matrix} (n = \text{Brechungskoeffizient von } M, \\ a = 7{,}28\cdot 10^{-15}\ \text{erg. cm}^{-3}\ \text{grad}^{-4}), \end{matrix}$$

auch für den Fall anisotroper Strahlung vorauszusetzen. Eine solche Annahme wird für das reine Strahlungsproblem — d. h. wenn nur nach K, nicht auch nach T gefragt wird — überflüssig, wenn entweder der Zustand stationär, oder die Änderung der thermischen Energie zu vernachlässigen ist. Denn wenn $\partial U/\partial t$ verschwindet, oder in der aus (8) hervorgehenden Gleichung

$$\text{(13)} \qquad \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} + c\,\varrho\,\frac{\partial T}{\partial t}$$

das zweite Glied neben dem ersten unberücksichtigt bleiben darf (man vgl. darüber unten S. 43), enthalten die Gleichungen (I) und (IIa) nicht mehr T explizit.

Sucht man andererseits das Problem vollständig zu lösen, d. h. den Strahlungszustand für jede Schwingungszahl zu bestimmen, so muß man zuvor aus (I) eine Beziehung ableiten, die für jedes ν einzeln genommen gilt. Ist der Zustand stationär, so genügt dafür die Annahme, die auch Hilbert seiner Behandlung des isothermen Problems zugrunde gelegt hat, nämlich die Annahme, daß die Energie von jeder Schwingungs-

zahl für sich im stationären Gleichgewicht ist.[1]) Denn unter dieser ausdrücklichen, und physikalisch höchst bedeutsamen Annahme läßt sich die rechte Seite von (I) spektral zerlegen, wenn die linke Seite verschwindet.

Ist aber der Zustand *nicht* stationär, so genügt nicht mehr die Annahme, daß die Kontinuitätsbeziehung für jede Schwingungszahl einzeln genommen gelten soll, sondern es muß des weiteren angenommen werden, daß in Gleichung (13) das zweite Glied der rechten Seite neben dem ersten vernachlässigt werden darf, damit auch $\partial U/\partial t$, und damit die linke Seite von (I) spektral zerlegt werden kann. Machen wir die beiden ausgesprochenen Annahmen, so wird aus (I) vermöge (13), (7), (5) und (3)

$$\text{(Ia)} \qquad \frac{\partial \mathfrak{u}_\nu}{\partial t} = -\left(\frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu z}}{\partial z}\right) + 8\pi \mathfrak{E}_\nu ,$$

wo $\mathfrak{S}_{\nu x}$, $\mathfrak{S}_{\nu y}$, $\mathfrak{S}_{\nu z}$ die S_x, S_y, S_z analoge Bedeutung haben.

Jetzt enthalten die Gleichungen (Ia) und (II) nur noch $\mathfrak{K}_\nu$ und ε_ν als Unbekannte — denn $\mathfrak{u}_\nu$ und $\mathfrak{S}_\nu$ gehen nach (4) und (6) aus $\mathfrak{K}_\nu$ hervor — und genügen demnach zu ihrer Bestimmung, wenn die erforderlichen Grenzbedingungen gegeben sind.

Nach dem oben (S. 586) ausgeführten fordern wir als Grenzbedingung, daß die Körper K_1, K_2, ..., welche das Strahlungsfeld begrenzen, die ihren Temperaturen T_1, T_2, ... entsprechende schwarze Strahlung aussenden. Sei also $\Psi(\nu, T)$ die Strahlungsintensität der schwarzen Strahlung im Vakuum, so muß $\mathfrak{K}_\nu$ an jeder Begrenzung K_i den Wert

$$\text{(14)} \qquad \mathfrak{K}_{\nu i} = n^2 \Psi(\nu, T_i), \qquad i = 1, 2, \ldots,$$

haben, und zwar für alle Richtungen, welche von der Begrenzung in das Strahlungsfeld hineinführen. In den entgegengesetzten Richtungen unterliegt $\mathfrak{K}_\nu$ keiner Bedingung.

Ist der Zustand nicht stationär, so müssen die Temperaturen T_i gegebene Funktionen der Zeit sein, und außerdem muß ein Anfangszustand für das ganze Strahlungsfeld vorgeschrieben sein. Beschränkt man sich auf die Untersuchung der Gesamtstrahlung, so braucht naturgemäß nur das Integral von (14) nach ν vorgegeben zu sein.

---

1) D. Hilbert, Physik. Zeitschr. 14. S. 592. 1913. Axiom 2.

Zur weiteren Behandlung unserer Grundgleichungen (Ia) und (II) setzen wir die Unbekannte $\mathfrak{K}_\nu$ in Form einer Reihe an, durch welche sie an jeder Stelle des Raumes als willkürliche Funktion der Richtung dargestellt wird. Wir denken uns also — in Verallgemeinerung des Ansatzes von Eddington — $\mathfrak{K}_\nu$ in eine Reihe entwickelt, die nach allgemeinen Kugelfunktionen fortschreitet, und deren Koeffizienten noch Funktionen des Ortes, und gegebenen Falles der Zeit, sind. Wir schreiben demgemäß[1])

$$(15)\quad \mathfrak{K}_\nu = \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{\mu=0}^{\mu=n} P_n^{(\mu)} \sin^\mu \vartheta \,(\mathfrak{A}_n^{(\mu)} \cos \mu\varphi + \mathfrak{B}_n^{(\mu)} \sin \mu\varphi).$$

Durch diese Darstellung gewinnen wir zunächst sehr einfache Ausdrücke für die Strahlungsdichte u_ν und für die durch Gleichung (6) definierte Funktion $\mathfrak{S}_\nu$. Um u_ν zu berechnen, muß man nach Gleichung (4) den obigen Ausdruck von $\mathfrak{K}_\nu$ mit $2P_0^{(0)}/q$ multiplizieren (denn $P_0^{(0)} = 1$) und über die Einheitskugel integrieren. Wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen liefert dabei nur das Glied nullter Ordnung einen von Null verschiedenen Wert, und man erhält

$$(16)\quad u_\nu = \frac{8\pi \mathfrak{A}_0^{(0)}}{q}.$$

Das Anfangsglied der Entwicklung (15) ist also der Strahlungsdichte proportional.

Zur Berechnung von $\mathfrak{S}_\nu$ denke man sich zunächst in (6) den $\cos(\varphi - \varphi_0)$ entwickelt; dadurch entstehen in der eckigen Klammer drei Glieder, die

$$\cos\vartheta, \quad \sin\vartheta\cos\varphi, \quad \sin\vartheta\sin\varphi$$

proportional sind. Dafür kann man auch schreiben

$$P_1^{(0)}, \quad P_1^{(1)} \sin\vartheta\cos\varphi, \quad P_1^{(1)} \sin\vartheta\sin\varphi.$$

Setzt man also jetzt den Wert (15) für $\mathfrak{K}_\nu$ ein und integriert über die Einheitskugel, so bleiben nur die Glieder erster Ordnung stehen, und man erhält nach Ausführung der Integration

---

1) Man vergleiche für die folgenden Rechnungen E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen. 2. Aufl. Bd. I. Berlin 1878. Die Bezeichnungen sind jedoch gewählt wie bei Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, Bd. I., Braunschweig 1910, Abschnitt 13.

$$(17)\quad \left\{ \mathfrak{S}_\nu(\vartheta_0, \varphi_0) = \frac{8\pi}{3} (\mathfrak{A}_1^{(0)} \cos\vartheta_0 + \mathfrak{A}_1^{(1)} \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0 + \mathfrak{B}_1^{(1)} \sin\vartheta_0 \sin\varphi_0). \right.$$

Durch die Winkel ϑ_0, φ_0 war die Normalenrichtung eines beliebig orientierten Flächenelements bezeichnet; führen wir vorübergehend die Richtungscosinus $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ dieser Normalen N ein, so ist

$$\cos\alpha = \cos\vartheta_0, \quad \cos\beta = \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0, \quad \cos\gamma = \sin\vartheta_0 \sin\varphi_0.$$

Demnach kann man statt (17) auch schreiben

$$(17a)\quad \mathfrak{S}_\nu(\vartheta_0, \varphi_0) = \frac{8\pi}{3} (\mathfrak{A}_1^{(0)} \cos\alpha + \mathfrak{A}_1^{(1)} \cos\beta + \mathfrak{B}_1^{(1)} \cos\gamma),$$

und aus dieser Gleichung folgt in bekannter Weise, daß $\mathfrak{S}_\nu(\vartheta_0, \varphi_0)$ die Komponente in Richtung von N eines Vektors ist, dessen Komponenten in Richtung der Koordinatenachsen

$$18)\quad \mathfrak{S}_{\nu x} = \frac{8\pi \mathfrak{A}_1^{(0)}}{3}, \quad \mathfrak{S}_{\nu y} = \frac{8\pi \mathfrak{A}_1^{(1)}}{3}, \quad \mathfrak{S}_{\nu z} = \frac{8\pi \mathfrak{B}_1^{(1)}}{3}$$

sind.

Der so definierte Vektor möge „Strahlungsstrom von der Schwingungszahl ν" heißen. Er ist dem Wärmestrom in der Theorie der Wärmeleitung durchaus analog, denn auch dieser stellt — in kinetischer Deutung — den *Überschuß* von Energie dar, der durch die Flächeneinheit in derjenigen Richtung befördert wird, in der dieser Überschuß ein Maximum ist.

Die Tatsache, daß die Größe $\mathfrak{S}_\nu(\vartheta_0, \varphi_0)$, wie sie durch Gleichung (6) definiert wurde, einen Vektor darstellt, ist natürlich unabhängig davon, ob $\mathfrak{K}_\nu$ als Kugelfunktionenreihe gegeben gedacht wird oder nicht. Der Beweis läßt sich ohne Benutzung dieser Darstellung ganz in derselben Weise führen, wie in der Regel die Vektornatur des Wärmestromes in der Theorie der Wärmeleitung bewiesen wird. Man braucht in der Tat nur die Kontinuitätsgleichung der Strahlung für ein unendlich kleines Tetraeder hinzuschreiben, das von den Koordinatenebenen und einer beliebig orientierten vierten Ebene gebildet wird, um zu der Gleichung (17a) zu gelangen. Unsere Ableitung liefert aber zugleich eine einfache physikalische Deutung der Koeffizienten erster Ordnung in der Reihe (15), und dieser Zusammenhang wird sich im Folgenden als wichtig erweisen. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Beziehungen (16) und (18) ohne irgendwelche Vernachlässigungen

gelten, unter der alleinigen Annahme, daß die Darstellung (15) für $\mathfrak{K}_\nu$ statthaft sei, und das bedeutet physikalisch kaum eine Einschränkung.

Neben (15) werden wir im Folgenden auch eine entsprechende Darstellung für die Gesamtintensität K gebrauchen. Wir setzen also

$$(19)\quad K = 2\sum_{m=0}^{m=\infty}\sum_{\mu=0}^{\mu=m} P_m^{(\mu)} \sin^\mu \vartheta \,(A_m^{(\mu)} \cos \mu\varphi + B_m^{(\mu)} \sin \mu\varphi),$$

wo auch die $A_m^{(\mu)}$ und $B_m^{(\mu)}$ Funktionen des Ortes und der Zeit sind, die mit den $\mathfrak{A}_m^{(\mu)}$ und $\mathfrak{B}_m^{(\mu)}$ gemäß (1), (15) und (19) folgendermaßen zusammenhängen

$$(20)\qquad A_m^{(\mu)} = \int_0^\infty \mathfrak{A}_m^{(\mu)}\, d\nu, \qquad B_m^{(\mu)} = \int_0^\infty \mathfrak{B}_m^{(\mu)}\, d\nu.$$

Aus (5) und (16) ergibt sich dann

$$(21)\qquad u = \frac{8\pi A_0^{(0)}}{q}$$

und ebenso aus (7) und (17a)

$$(22)\quad S(\vartheta_0, \varphi_0) = \frac{8\pi}{3}(A_1^{(0)} \cos\alpha + A_1^{(1)} \cos\beta + B_1^{(1)} \cos\gamma).$$

Es stellen also auch die Größen

$$(23)\qquad S_x = \frac{8\pi A_1^{(0)}}{3}, \qquad S_y = \frac{8\pi A_1^{(1)}}{3}, \qquad S_z = \frac{8\pi B_1^{(1)}}{3}$$

Komponenten eines Vektors, des „Strahlungsstromes", dar.

Zur Behandlung der Gleichung (II) muß zuerst für $\mathfrak{K}_\nu$ die Reihe (15) eingesetzt werden; dann muß man die linke Seite in eine Kugelfunktionenreihe entwickeln und die Koeffizienten gleicher Glieder der linken und rechten Seite einander gleich setzen. Auf diese Weise gelangt man zu einem System von partiellen Differentialgleichungen für die Koeffizienten $\mathfrak{A}_m^{(\mu)}$ und $\mathfrak{B}_m^{(\mu)}$, die ja noch Funktionen von x, y, z und t sind.

Die Entwicklung der drei ersten Glieder der linken Seite in Kugelfunktionenreihen läßt sich auf Grund bekannter Eigenschaften der Kugelfunktionen durchführen. Wir teilen hier nur das Ergebnis der Rechnung mit.

Setzt man

$$(24)\quad \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial x}\cos\vartheta = \sum_{m=0}^{m=\infty}\sum_{\mu=0}^{\mu=m} P_m^{(\mu)}\sin^\mu\vartheta\,(\mathfrak{C}_m^{(\mu)}\cos\mu\varphi + \mathfrak{D}_m^{(\mu)}\sin\mu\varphi),$$

so werden die Koeffizienten

$$(24\,a)\quad \begin{cases} \mathfrak{C}_m^{(\mu)} = \dfrac{m-\mu}{2m-1}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m-1}^{(\mu)}}{\partial x} + \dfrac{m+\mu+1}{2m+3}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m+1}^{(\mu)}}{\partial x}, \\ \mathfrak{D}_m^{(\mu)} = \dfrac{m-\mu}{2m-1}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m-1}^{(\mu)}}{\partial x} + \dfrac{m+\mu+1}{2m+3}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m+1}^{(\mu)}}{\partial x}. \end{cases}$$

Entsprechend erhält man

$$(25)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial y}\sin\vartheta\cos\varphi = \displaystyle\sum_{m=0}^{m=\infty}\sum_{\mu=0}^{\mu=m} P_m^{(\mu)}\sin^\mu\vartheta \\ \qquad\qquad (\mathfrak{E}_m^{(\mu)}\cos\mu\varphi + \mathfrak{F}_m^{(\mu)}\sin\mu\varphi) \end{cases}$$

mit der Bedeutung

$$(25\,a)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_m^{(\mu)} = \dfrac{(m+\mu+1)(m+\mu+2)}{2(2m+3)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m+1}^{(\mu+1)}}{\partial y} \\ \qquad - \dfrac{(m-\mu-1)(m-\mu)}{2(2m-1)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m-1}^{(\mu+1)}}{\partial y} \\ \qquad + \dfrac{1}{2(2m-1)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m-1}^{(\mu-1)}}{\partial y} - \dfrac{1}{2(2m+3)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m+1}^{(\mu-1)}}{\partial y}, \quad \mu \neq 1, \\ \mathfrak{F}_m^{(\mu)} = \dfrac{(m+\mu+1)(m+\mu+2)}{2(2m+3)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m+1}^{(\mu+1)}}{\partial y} \\ \qquad - \dfrac{(m-\mu-1)(m-\mu)}{2(2m-1)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m-1}^{(\mu+1)}}{\partial y} \\ \qquad + \dfrac{1}{2(2m-1)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m-1}^{(\mu-1)}}{\partial y} - \dfrac{1}{2(2m+3)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m+1}^{(\mu-1)}}{\partial y}, \quad \mu \neq 1, \end{cases}$$

$$(25\,b)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_m^{(1)} = \dfrac{(m+2)(m+3)}{2(2m+3)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m+1}^{(2)}}{\partial y} - \dfrac{(m-2)(m-1)}{2(2m-1)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m-1}^{(2)}}{\partial y} \\ \qquad + \dfrac{1}{2m-1}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m-1}^{(0)}}{\partial y} - \dfrac{1}{2m+3}\dfrac{\partial\,\mathfrak{A}_{m+1}^{(0)}}{\partial y}, \\ \mathfrak{F}_m^{(1)} = \dfrac{(m+2)(m+3)}{2(2m+3)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m+1}^{(2)}}{\partial y} - \dfrac{(m-2)(m-1)}{2(2m-1)}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m-1}^{(2)}}{\partial y} \\ \qquad + \dfrac{1}{2m-1}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m-1}^{(0)}}{\partial y} - \dfrac{1}{2m+3}\dfrac{\partial\,\mathfrak{B}_{m+1}^{(0)}}{\partial y}; \end{cases}$$

und endlich

$$(26)\quad \left\{ \frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial \tau} \sin\vartheta \sin\varphi = \sum_{m=0}^{m=\infty} \sum_{\mu=0}^{\mu=0} P_m^{(\mu)} \sin^\mu \vartheta \right.$$
$$\left. (\mathfrak{G}_m^{(\mu)} \cos\mu\varphi + \mathfrak{H}_m^{(\mu)} \sin\mu\varphi) \right.$$

mit der Bedeutung

$$(26a)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{G}_m^{(\mu)} = {} & \frac{(m+\mu+1)(m+\mu+2)}{2(2m+3)} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m+1}^{(\mu+1)}}{\partial \tau} \\ & - \frac{(m-\mu-1)(m-\mu)}{2(2m-1)} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m-1}^{(\mu+1)}}{\partial \tau} \\ & - \frac{1}{2(2m-1)} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m-1}^{(\mu-1)}}{\partial \tau} + \frac{1}{2(2m+3)} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m+1}^{(\mu-1)}}{\partial \tau}, \quad \mu \neq 1, \\ \mathfrak{H}_m^{(\mu)} = {} & - \frac{(m+\mu+1)(m+\mu+2)}{2(2m+3)} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m+1}^{(\mu+1)}}{\partial \tau} \\ & + \frac{(m-\mu-1)(m-\mu)}{2(2m-1)} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m-1}^{(\mu+1)}}{\partial \tau} \\ & + \frac{1}{2(2m-1)} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m-1}^{(\mu-1)}}{\partial \tau} - \frac{1}{2(2m+3)} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m+1}^{(\mu-1)}}{\partial \tau}, \quad \mu \neq 1, \end{aligned} \right.$$

$$(26b)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{G}_m^{(1)} = {} & \frac{(m+2)(m+3)}{2(2m+3)} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m+1}^{(2)}}{\partial \tau} - \frac{(m-2)(m-1)}{2(2m-1)} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m-1}^{(2)}}{\partial \tau} \\ & - \frac{1}{2m-1} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m-1}^{(0)}}{\partial \tau} + \frac{1}{2m+3} \frac{\partial \mathfrak{B}_{m+1}^{(0)}}{\partial \tau}, \\ \mathfrak{H}_m^{(1)} = {} & - \frac{(m+2)(m+3)}{2(2m+3)} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m+1}^{(2)}}{\partial \tau} + \frac{(m-2)(m-1)}{2(2m-1)} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m-1}^{(2)}}{\partial \tau} \\ & + \frac{1}{2m-1} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m-1}^{(0)}}{\partial \tau} - \frac{1}{2m+3} \frac{\partial \mathfrak{A}_{m+1}^{(0)}}{\partial \tau}. \end{aligned} \right.$$

Ganz analoge Formeln gelten für die Entwicklung der linken Seite von (IIa), wenn man von (19) an Stelle von (15) ausgeht. Unsere Bezeichnungen sind so gewählt, daß man von den spektral zerlegten Gleichungen zu denen für die Gesamtstrahlung übergehen kann (allerdings nur unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes auf der rechten Seite von (13) bei nicht stationären Problemen!), wenn man

$$\mathfrak{K}_\nu,\ \mathfrak{u}_\nu,\ \mathfrak{S}_\nu,\ \alpha_\nu,\ \varepsilon_\nu,\ \mathfrak{E}_\nu,\ \mathfrak{A}_m^{(\mu)},\ \mathfrak{B}_m^{(\mu)}$$

ersetzt durch

$$\frac{K}{2},\ u,\ S,\ \alpha,\ e,\ E,\ A_m^{(\mu)},\ B_m^{(\mu)}.$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ bei K ist beibehalten, damit die Übereinstimmung mit den Planckschen Bezeichnungen gewahrt bleibt.

Im Folgenden behandeln wir zunächst den stationären Fall, und dann im dritten Paragraphen, unter weitgehenderer Einschränkung, zeitlich veränderliche Zustände.

§ 2. Stationäre Zustände.

Hängt der Zustand des Strahlungsfeldes nicht von der Zeit ab, so lauten die Gleichungen für die Strahlung von jeder Schwingungszahl

$$\frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu z}}{\partial z} = 8\pi \mathfrak{E}_\nu, \tag{Ib}$$

$$\left\{ \frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial x} \cos\vartheta + \frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial y} \sin\vartheta \cos\varphi + \frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial z} \sin\vartheta \sin\varphi = \varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu - \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu. \right. \tag{IIb}$$

Unter Benutzung des Ansatzes (15) kann man (vgl. die Formel (18)) statt (Ib) auch schreiben

$$\frac{1}{3}\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial z} \right) = \mathfrak{E}_\nu. \tag{27}$$

Der „Strahlungsstrom von der Schwingungszahl ν“[1]) ist also ein Vektor, dessen räumliche Divergenz gegeben ist, und sein Feld wäre vollständig berechenbar, wenn auch noch seine Normalkomponente an allen Begrenzungen bekannt wäre. Das ist aber nicht der Fall; denn durch die Grenzbedingungen ist nur vorgeschrieben, welche Energiemenge durch jedes Element der Begrenzung in der Zeiteinheit in das Feld eintritt, nicht aber der Überschuß dieser Energiemenge über diejenige, welche in derselben Zeit das Feld durch dasselbe Flächenelement verläßt, d. h. absorbiert wird. Dieser Überschuß bildet aber erst die Normalkomponente des Strahlungsstromes.

Sein Feld ist also durch die Gleichung (Ib) allein nicht völlig bestimmt; trotzdem läßt sich seine Berechnung bis zu einem gewissen Grade mit dem elektrostatischen Problem

1) Wir werden im Folgenden den Zusatz „von der Schwingungszahl ν“ dort weglassen, wo ein Mißverständnis ausgeschlossen ist.

identifizieren. Führen wir nämlich ein „Strahlungspotential Φ_ν" ein und setzen demgemäß

$$(28)\qquad \mathfrak{S}_{\nu x} = -\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x},\quad \mathfrak{S}_{\nu y} = -\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial y},\quad \mathfrak{S}_{\nu z} = -\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial z},$$

so sind die Oberflächen O_i der Körper K_i notwendiger Weise Äquipotentialflächen $\Phi_\nu = \text{const.}$, denn zwischen Punkten ein und derselben Oberfläche fließt kein Strahlungsstrom. Der Zusammenhang zwischen Φ_ν und den Strahlungsvariablen, d. h. also u_ν, $\mathfrak{E}_\nu$ usw., ist aber vorläufig noch nicht bekannt.

Der Vektor $\mathfrak{S}_\nu$ bestimmt sich also auf Grund der folgenden „elektrostatischen" Aufgabe: es soll das Feld eines Potentialvektors berechnet werden, dessen räumliche Divergenz bekannt ist und dessen Potential an gegebenen Flächen O_i konstante Werte $\Phi_{\nu i}$ annimmt. Wären die $\Phi_{\nu i}$ bekannte Zahlenwerte, so wäre die Aufgabe eindeutig bestimmt; in unserem Falle also, wo von den $\Phi_{\nu i}$ nur bekannt ist, daß sie konstant sind, enthält die Lösung für Φ_ν soviele Konstanten (davon eine additiv), wie Oberflächen O_i vorhanden sind. Erstreckt sich das Feld in allen oder einigen Richtungen ins Unendliche, so ist eine Kugel von sehr großem Radius ganz oder teilweise als eine der Grenzflächen mitzuzählen.

Soweit läßt sich die Berechnung des Vektors $\mathfrak{S}_\nu$ auf Grund der Kontinuitätsgleichung allein durchführen. Die Bestimmung der Konstanten und der weiteren Einzelheiten des Strahlungszustandes, soweit sie nicht in der Kenntnis des Vektors $\mathfrak{S}_\nu$ enthalten sind, erfolgt auf Grund der Gleichung (IIb).

Multipliziert man (IIb) mit dem doppelten Element des räumlichen Öffnungswinkels $2\,d\Omega$ und integriert über die Einheitskugel, so erhält man unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung (6)

$$(IIc)\qquad \frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{S}_{\nu z}}{\partial z} = 8\pi(\varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu) - 2\alpha_\nu \int \mathfrak{K}_\nu\, d\Omega.$$

Der Vergleich mit (Ib) liefert auf Grund von (4) die wichtige Folgerung

$$(29)\qquad \varepsilon_\nu = \frac{\alpha_\nu q u_\nu}{8\pi}.$$

Diese Beziehung führt den Emissionskoeffizienten ε_ν auf die Strahlungsdichte zurück und stellt die Verallgemeinerung des bekannten Satzes[1])

1) M. Planck, a. a. O. S. 27.

(30) $$\varepsilon_\nu = a_\nu \mathfrak{K}_\nu$$

auf den Fall anisotroper, stationärer Strahlung dar. Während im isothermen Gleichgewicht die Form (30) völlig gleichwertig mit (29) ist, gilt im anisotropen Strahlungsfelde nur die Form (29). Die Ableitung setzt, wie wir gesehen haben, nur die Gültigkeit der Grundgleichungen (Ib) und (IIb) voraus.

Zur weiteren Behandlung der Gleichung (IIb) führen wir, wie schon oben (S. 595) angedeutet, die Ausdrücke (15) und (24) bis (26) ein und setzen die Koeffizienten gleicher Kugelfunktionsglieder einander gleich. Die von ϑ und φ freien Glieder ergeben dabei

(31) $$\frac{1}{3}\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial z}\right) = \varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu - a_\nu \mathfrak{A}_0^{(0)}.$$

Diese Gleichung liefert uns nichts Neues; der Vergleich mit (27) führt zu

(32) $$\varepsilon_\nu = a_\nu \mathfrak{A}_0^{(0)},$$

und das ist auf Grund von (16) gleichbedeutend mit (29).

Wir wenden uns nunmehr denjenigen Gleichungen zu, die aus den Koeffizienten der Kugelfunktionen erster und höherer Ordnung hervorgehen.

Verstehen wir unter G_n Glieder, die aus Koeffizienten $\mathfrak{A}_n^{(\mu)}$, $\mathfrak{B}_n^{(\mu)}$ mit unterem Index n und konstanten Faktoren zusammengesetzt sind, so ist die allgemeine Form der entstehenden Differentialgleichungen wie folgt

(33) $$\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)(G_{n-1} + G_{n+1}) = -a_\nu G_n, \qquad n \neq 0.$$

Dabei soll die erste Klammer andeuten, daß die Glieder in der zweiten Klammer einmalig nach x, y oder z differenziert sind. Da demnach in jeder Gleichung Koeffizienten von *drei* aufeinander folgenden Ordnungen miteinander verknüpft sind, ist es nicht möglich, diese Koeffizienten der Reihe nach — beim Koeffizienten $\mathfrak{A}_0^{(0)}$ beginnend — zu bestimmen. Es muß vielmehr zu Beginn der Rechnung festgestellt werden, bis zu welcher Ordnung die Reihe (15) berechnet werden soll; dann erhält man, unter Vernachlässigung der höheren Glieder, ein ausreichendes Gleichungssystem für die Koeffizienten bis zu der geforderten Ordnung. Mit anderen Worten: der Wert aller Koeffizienten, auch der Anfangsglieder $\mathfrak{A}_0^{(0)}$, $\mathfrak{A}_1^{(0)}$, $\mathfrak{A}_1^{(1)}$, $\mathfrak{B}_1^{(1)}$ ... hängt davon ab, bis zu welchen Gliedern die An-

näherung getrieben wird. Das ist im Grunde bei der physikalischen Bedeutung dieser Anfangsglieder nicht verwunderlich.

a) *Starke Absorption.* Wir werden uns nun zunächst auf die Glieder nullter und erster Ordnung beschränken, und müssen uns darum zuvor die Frage vorlegen, unter welchen physikalischen Bedingungen die Reihe (15) als so schnell konvergent angesehen werden darf, daß man sie schon nach den vier ersten Gliedern abbrechen darf. Das wird offenbar dann der Fall sein, wenn man den Strahlungszustand im ganzen Felde, oder doch wenigstens in seinen überwiegenden Teilen als *nahezu isotrop* voraussetzt.

Die Anisotropie des Feldes hat primär ihre Ursache darin, daß von den verschieden temperierten Grenzflächen Strahlung verschiedener Intensität ausgeht. Ist die Absorption durch das Medium verschwindend gering, so erstreckt sich diese primäre Anisotropie durch das ganze Feld, und im absoluten Vakuum ist im allgemeinen $\mathfrak{K}_\nu$ eine unstetige Funktion der Richtung (vgl. unten S. 617), so daß dann eine sehr große Zahl von Gliedern der Reihe (15) erforderlich wäre, um den Zustand mit guter Annäherung darzustellen. Je stärker die Absorption aber ist, desto mehr wird die Anisotropie aufgehoben, denn jede absorbierte Energiemenge wird bei der Wiederemission gleichmäßig über alle Richtungen verteilt. Bei sehr starker Absorption wird schließlich überall, außer in unmittelbarer Nachbarschaft der schwarzen Wände, der Zustand nahezu isotrop. Die Gebiete, in denen sich der Ausgleich der anisotropen Wandstrahlung in die nahezu isotrope Raumstrahlung vollzieht, ziehen sich mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten auf immer dünnere, den Wänden anliegende Schichten zusammen, und der Grenzfall starker Absorption ist dadurch charakterisiert, daß die Strecke, über welche eine nahezu vollständige Absorption der Strahlung erfolgt, klein sein muß gegen die mittleren linearen Abmessungen des Strahlungsfeldes.

Diese Folgerungen, die wir hier aus einer physikalischen Betrachtung ziehen, müssen natürlich auch in unseren Gleichungen enthalten sein. Das wird sich in der Tat im Folgenden bei der Durchführung eines Beispiels bestätigen. An dieser Stelle sollte nur plausibel gemacht werden, daß man sich auf um so weniger Glieder der Reihe (15) beschränken kann, je größer der Absorptionskoeffizient ist. Dasselbe läßt übrigens auch die Form der Gleichungen (33) erkennen; denn streicht

man in jeder dieser Gleichungen die Glieder höchster Ordnung G_{n+1}, so ergeben sich die Glieder von der Ordnung n aus denen von der Ordnung $n-1$ durch einmalige Differenziation und Division mit α_ν, so daß die Glieder mit steigender Ordnung sehr schnell abnehmen müssen, wenn α_ν hinreichend groß ist. Durch die Glieder G_{n+1} komplizieren sich allerdings die Verhältnisse.

Wenden wir uns nunmehr dem Grenzfall sehr starker Absorption zu und brechen demgemäß die Reihe (15) schon nach den Gliedern erster Ordnung ab, so erhält man die drei Gleichungen

$$(34)\quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial x} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1^{(0)},\quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial y} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1^{(1)},\quad \frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial z} = -\alpha_\nu \mathfrak{B}_1^{(1)}.$$

Damit ist für den betrachteten Sonderfall der Strahlungsstrom auf die Strahlungsdichte zurückgeführt. Denn die Gleichungen (34) lassen sich wegen (16) und (18) unter Einführung der Größe

$$(35)\quad \lambda_\nu = \frac{q}{3\alpha_\nu}$$

auch in der folgenden Form schreiben

$$(36)\quad \mathfrak{S}_{\nu x} = -\lambda_\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial x},\quad \mathfrak{S}_{\nu y} = -\lambda_\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial y},\quad \mathfrak{S}_{\nu z} = -\lambda_\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial z}.$$

Also gilt der folgende Satz: Im Grenzfalle starker Absorption ist der Strahlungsstrom von der Schwingungszahl ν dem Gefälle der Strahlungsdichte dieser Schwingungszahl proportional. Der Proportionalitätsfaktor λ_ν ist von der Schwingungszahl abhängig und wird durch den Ausdruck (35) gegeben. Die Beziehung (34), ebenso wie die früheren Gleichungen (16) und (18), hat schon Eddington für den von ihm untersuchten Spezialfall und unter Beschränkung auf die Gesamtstrahlung abgeleitet.[1])

Bei starker Absorption liegen also ganz ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Wärmeleitung; die Gleichungen (36) haben genau diejenige Form, die man ihnen geben würde, wenn man in Analogie mit der klassischen Theorie der Wärmeleitung rein phänomenologisch vorgehen wollte. Allerdings liefert unsere Ableitung zugleich den Wert des Koeffizienten λ_ν ausgedrückt in bekannten Konstanten.

1) A. S. Eddington, a. a. O. Formeln (10), (12) und (13).

Debye[1]) hat in seiner Theorie der Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren die Begriffsbildungen der Strahlungstheorie auf die Wärmeleitung übertragen, indem er eine „elastische Strahlung" an Stelle der Wärmestrahlung setzt. Dabei wird das Medium durch eine freie Weglänge — das Reziproke des Absorptionskoeffizienten — charakterisiert. Soweit in der Debyeschen Theorie die freie Weglänge als bekannt vorausgesetzt wird (a. a. O. § 8), lassen sich unsere Rechnungen unmittelbar anwenden. Beziehen wir die Gleichungen (35) und (36) auf die gesamte elastische Strahlung (und unterdrücken demgemäß den Index ν), setzen wir ferner

$$\frac{\partial u}{\partial x_i} = \frac{du}{dT} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i} = c\varrho \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad \left(\begin{matrix} i = 1, 2, 3 \\ x_1 = x;\ x_2 = y;\ x_3 = z \end{matrix}\right),$$

so erhalten wir für das Wärmeleitvermögen $\varkappa$

$$\varkappa = \frac{c\varrho q}{3a},$$

während Debye (a. a. O. S. 50) $\varkappa = c\varrho q/4a$ errechnet. Unser Wert ist der genauere, weil die Anisotropie der Strahlung berücksichtigt ist; außerdem ist — im Gegensatz zur Debyeschen Rechnung — keine spezielle Annahme über die Temperaturverteilung zugrunde gelegt.

Der Vergleich von (36) mit (28) lehrt, daß das früher eingeführte Strahlungspotential bei starker Absorption in folgendem einfachen Zusammenhange mit der Strahlungsdichte steht.

$$\Phi_\nu = \lambda_\nu u_\nu. \tag{37}$$

Nunmehr ist die Aufgabe, aus (36) und (Ib) u_ν und $\mathfrak{S}_\nu$ (und damit die vier ersten Koeffizienten der Reihe (15)) zu berechnen, eindeutig bestimmt, wenn wir als Grenzbedingung hinzunehmen, daß die Strahlungsdichte u_ν an jeder Fläche O_i denjenigen Wert annehmen soll, welcher in der schwarzen Hohlraumstrahlung bei der Temperatur T_i im Medium M herrschen würde.

Über diese Form der Grenzbedingung sind noch einige Worte zu sagen. Sie wäre völlig korrekt, wenn wir unser Problem ursprünglich so formuliert hätten, daß im Medium M

1) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1914. S. 43ff.

innerhalb gewisser geschlossener Flächen O_i die konstanten Temperaturen T_i herrschen sollen. Wird aber, wie wir es getan haben, gefordert, daß die Flächen schwarze Flächen von gegebenen Temperaturen sind, so folgt daraus im allgemeinen keineswegs, daß die Strahlungsdichte an diesen Flächen gleich sei der Dichte der schwarzen Strahlung von der betreffenden Temperatur. An einer überall konvexen schwarzen Fläche, welche im Vakuum gegen eine Hülle von der Temperatur 0 ausstrahlt, herrscht nur die Hälfte der Dichte der schwarzen Strahlung, weil in den auf die Fläche zuführenden Richtungen die Strahlungsintensität Null ist. Bei schwacher Absorption sind die Verhältnisse davon nur wenig verschieden (vgl. unten S. 618ff.), aber mit zunehmender Absorption steigt die Strahlungsdichte, bis sie im Grenzfalle sehr großer Absorption den Wert der Hohlraumstrahlung erreicht. Das ist physikalisch leicht einzusehen, weil die Absorption und Wiederemission eine Rückstrahlung gegen die schwarze Wand bewirkt, die mit steigender Absorption zunimmt; es wird im übrigen durch Rechnung an einem Beispiel belegt werden.

Der Grenzfall extrem starker Absorption ist, wie schon oben ausgeführt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß von den Einzelheiten des Strahlungsgleichgewichts in unmittelbarer Nachbarschaft der begrenzenden Flächen abgesehen werden kann, weil die von den Wänden emittierte Strahlung schon in dünnen Schichten absorbiert und nahezu gleichmäßig über alle Richtungen verteilt wird. Bei starker Absorption braucht also nicht einmal die vereinfachende Annahme gemacht zu werden, daß die Wände schwarz sein sollen, denn auch der reflektierte Teil der Strahlung würde sich nicht über jene dünnen Schichten hinaus bemerkbar machen.

Es ist also durchaus sinngemäß, für den jetzt untersuchten Grenzfall die Grenzbedingung so zu formulieren, wie es oben geschehen ist; im übrigen würden die Gleichungen, bei Beschränkung auf die Glieder nullter und erster Ordnung, gar nicht gestatten, Grenzbedingungen anderer Form zu genügen — es sei denn, daß der Strahlungsstrom an den Grenzflächen vorgeschrieben würde.

Wird nach der Gesamtstrahlung — ohne Rücksicht auf die spektrale Zerlegung — gefragt, so hat man nur nach

der früher gegebenen Regel (S. 597) zu verfahren. Wir wollen in diesem Falle $E = 0$ setzen und die Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes (Gleichung (12)) voraussetzen. Dann ergibt sich aus (29)

$$\varepsilon = \frac{\alpha q n^2 a T^4}{8\pi} \tag{38}$$

und aus (Ib) und (36)

$$\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z} = 0, \tag{39}$$

bzw.

$$S_x = -\sigma \frac{\partial T^4}{\partial x}, \quad S_y = -\sigma \frac{\partial T^4}{\partial y}, \quad S_z = -\sigma \frac{\partial T^4}{\partial z} \tag{40}$$

mit der Bedeutung

$$\sigma = n^2 a \lambda, \quad \lambda = \frac{q}{3\alpha}. \tag{41}$$

In dieser Form ist die Analogie mit der Theorie der Wärmeleitung besonders auffallend: T^4 tritt an die Stelle von T und σ an die Stelle des Wärmeleitvermögens.

Nachdem der Grenzfall sehr starker Absorption erledigt ist, wollen wir die Approximation um eine Stufe weitertreiben und die fünf Glieder zweiter Ordnung der Reihe (15) hinzunehmen.

Die Gleichungen des Problems werden dann

$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial x} + \frac{2}{5}\frac{\partial \mathfrak{A}_2^{(0)}}{\partial x} + \frac{3}{5}\frac{\partial \mathfrak{A}_2^{(1)}}{\partial y} + \frac{3}{5}\frac{\partial \mathfrak{B}_2^{(1)}}{\partial z} \\
&\qquad = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1^{(0)}, \\
&\frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial y} + \frac{3}{5}\frac{\partial \mathfrak{A}_2^{(0)}}{\partial x} + \frac{6}{5}\frac{\partial \mathfrak{A}_2^{(2)}}{\partial y} - \frac{1}{5}\frac{\partial \mathfrak{A}_2^{(0)}}{\partial y} + \frac{6}{5}\frac{\partial \mathfrak{B}_2^{(2)}}{\partial z} \\
&\qquad = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1^{(1)}, \\
&\frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial z} + \frac{3}{5}\frac{\partial \mathfrak{B}_2^{(1)}}{\partial x} - \frac{6}{5}\frac{\partial \mathfrak{A}_2^{(2)}}{\partial z} - \frac{1}{5}\frac{\partial \mathfrak{A}_2^{(0)}}{\partial z} + \frac{6}{5}\frac{\partial \mathfrak{B}_2^{(2)}}{\partial y} \\
&\qquad = -\alpha_\nu \mathfrak{B}_1^{(1)}
\end{aligned}\right. \tag{42}$$

und

$$
(43)\quad \begin{cases}
\frac{2}{3}\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial x} - \frac{1}{3}\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial y} - \frac{1}{3}\frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial z} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_2^{(0)}, \\
\frac{1}{3}\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial x} + \frac{1}{3}\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial y} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_2^{(1)}, \\
\frac{1}{3}\frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial x} + \frac{1}{3}\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial z} = -\alpha_\nu \mathfrak{B}_2^{(1)}, \\
\frac{1}{6}\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial y} - \frac{1}{6}\frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial z} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_2^{(2)}, \\
\frac{1}{6}\frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial y} + \frac{1}{6}\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial z} = -\alpha_\nu \mathfrak{B}_2^{(2)}.
\end{cases}
$$

Diese acht Gleichungen bestimmen, zusammen mit der Gleichung (27), die neun Unbekannten $\mathfrak{A}_0^{(0)}$ bis $\mathfrak{B}_2^{(2)}$. In den Gleichungen (43) sind die Glieder mit unterem Index 3 bereits vernachlässigt, und die Gleichungen (42) gehen in den früheren Ansatz (34) über, wenn man die Koeffizienten mit unterem Index 2 streicht.

Vermöge (18), (28) und (43) lassen sich die acht Unbekannten $\mathfrak{A}_1^{(0)}$ bis $\mathfrak{B}_2^{(2)}$ durch das Strahlungspotential Φ_ν ausdrücken. Führt man das aus, ersetzt man ferner $\mathfrak{A}_0^{(0)}$ gemäß (16) durch u_ν, so nehmen die drei Gleichungen (42) die Form an

$$
(44)\quad \frac{\partial}{\partial x_l}\left[\Phi_\nu - \frac{4}{15\,\alpha_\nu^2}\nabla^2\Phi_\nu - \frac{q}{3\,\alpha_\nu}u_\nu\right] = 0, \qquad \begin{matrix} l = 1, 2, 3; \\ x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z. \end{matrix}
$$

Da nach (1b) und (28)

$$
(45)\quad \nabla^2\Phi_\nu = -8\pi\mathfrak{E}_\nu
$$

ist, ergibt (44) integriert

$$
(46)\quad \Phi_\nu = \lambda_\nu u_\nu - \frac{32\pi}{15\,\alpha_\nu^2}\mathfrak{E}_\nu.
$$

Hier ist λ_ν durch (35) gegeben, und die Integrationskonstante ist in die additive Konstante einbezogen, die Φ_ν anhaftet. Damit ist wiederum der Zusammenhang zwischen dem Strahlungspotential und den für den Strahlungszustand charakteristischen Größen hergestellt. Der Ausdruck (46) unterscheidet sich von dem früheren Wert (37) durch das zweite Glied auf der rechten Seite, das bei großen Werten von α_ν gegen das erste Glied verschwindet.

Die Grenzbedingungen müssen bei der jetzt behandelten zweiten Näherung ebenso angesetzt werden, wie bei der ersten Näherung. Das Strahlungspotential ist nach früheren Ausführungen (S. 599) allgemein, d. h. für jeden Grad der Approximation, bekannt bis auf so viele Konstanten, wie Grenzflächen vorhanden sind. Diese Konstanten bestimmen sich auf Grund der Gleichung (46), wenn $\mathfrak{E}_\nu$ gegeben und u_ν an den Grenzflächen als bekannt angesehen wird. Damit ist das Problem allgemein in zweiter Annäherung gelöst, falls das entsprechende elektrostatische Problem behandelt werden kann; denn $\mathfrak{A}_1^{(0)}$ bis $\mathfrak{B}_2^{(2)}$ ergeben sich aus den ersten und zweiten Differentialquotienten von Φ_ν, u_ν und damit $\mathfrak{A}_0^{(0)}$ folgen aus (46) und ε_ν schließlich aus (29).

Die allgemeine Behandlung weiterer Näherungen würde weitläufige Rechnungen erfordern und möge darum unterbleiben. Die Hauptschwierigkeit besteht in der Berücksichtigung der Grenzbedingungen, weil man sich nur für den Fall starker Absorption mit der Annahme begnügen darf, daß u_ν an den Begrenzungen gegeben sei. Soll aber $\mathfrak{K}_\nu$ selbst den oben (S. 10) aufgestellten Grenzbedingungen genügen, so beruht die Schwierigkeit darin, daß $\mathfrak{K}_\nu$ an jeder Oberfläche O_i nur in denjenigen Richtungen vorgeschrieben ist, welche von der Oberfläche ins Feld hinein führen. Der Wert in den entgegengesetzten Richtungen bestimmt sich aus dem Problem selbst.

Ein Verfahren, das im Prinzip gestattet, den Grenzbedingungen mit beliebiger Näherung zu genügen, läßt sich angeben. Wir nehmen an, daß es gelungen sei, das System von Differentialgleichungen vom Typus (33) bis einschließlich der Ordnung p zu integrieren. Dann enthält die Lösung für $\mathfrak{K}_\nu$ eine Anzahl von Konstanten und willkürlichen Funktionen der Koordinaten x, y, z.

Das Strahlungsfeld sei von N Flächen O_i, $(i = 1, 2, \ldots N)$ begrenzt; erstreckt es sich in allen oder einigen Richtungen ins Unendliche, so ist eine große Kugel ganz oder teilweise als eine der Flächen O_i mitzuzählen. Jede im Strahlungsfeld verlaufende, mit einem Richtungssinn ausgezeichnete Gerade beginnt auf einer der N Flächen O_i. Daher läßt sich $\mathfrak{K}_\nu$ in eindeutiger Weise in N Funktionen $\mathfrak{K}_\nu^i$ zerlegen, die folgendermaßen definiert sind: in jedem Punkte des Feldes stimmt $\mathfrak{K}_\nu^i$ in allen den Richtungen mit $\mathfrak{K}_\nu$ überein, die auf der

i-ten Fläche O beginnen, und verschwindet in allen anderen Richtungen. Nach bekannten Regeln lassen sich die Funktionen $\mathfrak{K}_r^{\,i}$ in der Form von Kugelfunktionenreihen aus dem gefundenen (mit unbekannten Konstanten und Funktionen behafteten) Werte von $\mathfrak{K}_r$ gewinnen.

Ebenso läßt sich aus jedem der gegebenen Werte $\mathfrak{K}_{ri}$ (vgl. S. 592) in Form einer Kugelfunktionenreihe eine Funktion $\mathfrak{K}_{ri}^{\,*}$ ableiten, die auf der Fläche O_i in allen von O_i ins Feld führenden Richtungen mit $\mathfrak{K}_{ri}$ übereinstimmt und in den entgegengesetzten Richtungen verschwindet.

Die Grenzbedingungen erfordern, daß an jeder Fläche O_i die Funktionen $\mathfrak{K}_r^{\,i}$ und $\mathfrak{K}_{ri}^{\,*}$ übereinstimmen. Aus dieser Forderung lassen sich Bedingungsgleichungen in beliebiger Zahl ableiten, und daraus die unbekannten Konstanten und Funktionen ermitteln. Dabei wird im allgemeinen der Fall eintreten, daß man den Grenzbedingungen nur bis zu einer Ordnung r zu genügen vermag, die niedriger ist als p. Wird also r vorgeschrieben, so muß von vornherein p entsprechend größer gewählt werden.

Der Gang der Rechnung bei dem angedeuteten Verfahren wird sich am deutlichsten aus einem Beispiel ergeben. Wir wählen dafür den einfachsten Fall: das eindimensionale Problem.

Es seien zwei parallele, ideal schwarze ebene Wände E_1 und E_2 gegeben, die sich auf den verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 befinden und einander zustrahlen. Ihr senkrechter Abstand betrage d cm, und es sei $T_1 > T_2$. Es wird nach dem Strahlungszustand in dem Raum zwischen den beiden Ebenen gefragt, wenn keine Energieerzeugung stattfindet, d. h. $\mathfrak{E}_r = 0$ ist.

Wir legen die x-Achse senkrecht zu den beiden Ebenen und messen die x-Koordinate von der Ebene E_1 aus. Der Zustand hängt dann nicht von y und z ab; da ferner Symmetrie um jede Senkrechte zu den Ebenen herrscht, treten nur gewöhnliche Kugelfunktionen auf, so daß der obere Index 0 im Folgenden unterdrückt werden kann, und die Reihe (15) sich auf die Form

$$\mathfrak{K}_r = \sum_{m=0}^{m=\infty} \mathfrak{A}_m P_m(\cos\vartheta) \tag{15a}$$

reduziert.

Unsere Gleichungen (27), (IIb) liefern unter diesen Voraussetzungen durch Substitution von (24) und (24a) das folgende Gleichungssystem

$$(47)\qquad \begin{cases} \frac{1}{3}\frac{d\mathfrak{A}_1}{dx} = 0, \\ \frac{d\mathfrak{A}_0}{dx} + \frac{2}{5}\frac{d\mathfrak{A}_2}{dx} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1, \\ \frac{2}{3}\frac{d\mathfrak{A}_1}{dx} + \frac{3}{7}\frac{d\mathfrak{A}_3}{dx} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_2, \\ \frac{3}{5}\frac{d\mathfrak{A}_2}{dx} + \frac{4}{9}\frac{d\mathfrak{A}_4}{dx} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_3, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Die erste Näherung ergibt sich, indem man $d\mathfrak{A}_2/dx$ in der zweiten Gleichung vernachlässigt und alle folgenden Gleichungen unterdrückt. Man findet so

$$(48)\qquad \mathfrak{A}_1 = C_1, \quad \mathfrak{A}_0 = -\alpha_\nu C_1 x + C_2,$$

wo C_1 und C_2 Integrationskonstanten darstellen; oder, unter Einführung der Strahlungsdichte und des Strahlungsstromes,

$$(49)\qquad \mathfrak{u}_\nu = \frac{8\pi}{q}(C_2 - \alpha_\nu C_1 x), \qquad \mathfrak{S}_{\nu x} = \frac{8\pi C_1}{3}.$$

Die Grenzbedingungen erfordern (vgl. S. 10)

$$(50)\qquad \begin{cases} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1} = q^2\,\Psi(\nu, T_1) & \text{für } x = 0 \quad \text{und} \quad 0 < \vartheta < \pi/2, \\ \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 2} = q^2\,\Psi(\nu, T_2) & \text{für } x = d \quad \text{und} \quad \pi/2 < \vartheta < \pi. \end{cases}$$

Bei sehr starker Absorption sind die zugehörigen Werte der Strahlungsdichte so zu berechnen, wie bei der isotropen schwarzen Strahlung (vgl. S. 603), also nach Formel (6)

$$(51)\qquad \mathfrak{u}_{\nu 1} = \frac{8\pi \mathfrak{K}_{\nu 1}}{q}, \qquad \mathfrak{u}_{\nu 2} = \frac{8\pi \mathfrak{K}_{\nu 2}}{q}.$$

Bestimmt man daraus die Konstanten C_1 und C_2, so findet man folgende Werte für die Strahlungsgrößen

$$(52)\qquad \begin{cases} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{x(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2})}{d} + \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d}\cos\vartheta, \\ \mathfrak{u}_\nu = \frac{8\pi}{q}\left(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{x(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2})}{d}\right), \\ \varepsilon_\nu = \alpha_\nu\left(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{x(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2})}{d}\right), \\ \mathfrak{S}_{\nu x} = \frac{8\pi}{3}\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d}. \end{cases}$$

Der Strahlungsstrom ist also im Grenzfalle starker Absorption proportional der Differenz der Strahlungsintensitäten der beiden schwarzen Flächen und umgekehrt proportional dem Produkt aus Absorptionskoeffizient und Abstand. Wie schon erwähnt (S. 604) gilt dieser Satz auch, wenn die Wände nicht als schwarz vorausgesetzt werden.

Das Gleichungssystem (47) wird durch die Formeln (48) zusammen mit dem Ansatz

$$\mathfrak{A}_2 = \mathfrak{A}_3 = \ldots = 0 \tag{53}$$

vollständig gelöst, man kann aber durch diesen Ansatz nicht den Grenzbedingungen in der Form (50) gerecht werden. Wohl aber stellen (48) und (53) eine strenge Lösung des eindimensionalen Strahlungsproblems dar, wenn für die Ebenen $x = 0$ und $x = d$ die Strahlungsdichte u_ν, oder wenn der Strahlungsstrom und u_ν an einer der Ebenen vorgeschrieben werden.[1]) In der Tat überzeugt man sich leicht, daß die Werte (52) den Grundgleichungen (Ib) und (IIb) genügen; die Grenzbedingungen sind aber nur in der Form (51) streng, dagegen in der Form (50) nur näherungsweise für große Werte von a_ν erfüllt.

Physikalisch interessanter ist aber gerade die Einstrahlungsbedingung (50), und um ihr mit zunehmender Näherung zu genügen, muß man die spezielle Annahme (53) aufgeben. Wir stellen uns darum jetzt die Aufgabe, das System (47) bis zur Ordnung $p = 3$ zu behandeln; dann sind also die hingeschriebenen vier Gleichungen zu lösen, unter Vernachlässigung des Gliedes $d\,\mathfrak{A}_4/d\,x$.

Die einfache Rechnung ergibt als Lösung für $\mathfrak{K}_\nu$

$$\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{A}_0 + \mathfrak{A}_1 \cos\vartheta + \mathfrak{A}_2 P_2(\cos\vartheta) + \mathfrak{A}_3 P_3(\cos\vartheta) \tag{54}$$

mit den Werten

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{A}_0 &= -a_\nu C_1 x + C_2 - \tfrac{2}{5}(C_3 e^{-\varkappa_\nu x} + C_4 e^{\varkappa_\nu x}),\\ \mathfrak{A}_1 &= C_1,\\ \mathfrak{A}_2 &= C_3 e^{-\varkappa_\nu x} + C_4 e^{\varkappa_\nu x},\\ \mathfrak{A}_3 &= \sqrt{\tfrac{7}{5}}\,(C_3 e^{-\varkappa_\nu x} - C_4 e^{\varkappa_\nu x}). \end{aligned}\right. \tag{55}$$

1) An Stelle von u_ν kann wegen (29) auch der Emissionskoeffizient ε_ν treten.

Dabei bedeuten C_1 bis C_4 Integrationskonstanten und es ist

$$\varkappa_\nu = \sqrt{\frac{35}{9}}\, a_\nu. \tag{56}$$

Um das oben (S. 607 ff.) angegebene Verfahren zur Befriedigung der Grenzbedingungen durchzuführen, ist jetzt zunächst $\mathfrak{K}_\nu$ in zwei Bestandteile $\mathfrak{K}_\nu^1$ und $\mathfrak{K}_\nu^2$ zu spalten, von denen $\mathfrak{K}_\nu^1$ mit $\mathfrak{K}_\nu$ in den Richtungen

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$$

übereinstimmt und in den Richtungen

$$\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$$

verschwindet, während umgekehrt $\mathfrak{K}_\nu^2$ in den letzteren Richtungen mit $\mathfrak{K}_\nu$ übereinstimmt und für

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$$

verschwindet. Die Entwicklungen von $\mathfrak{K}_\nu^1$ und $\mathfrak{K}_\nu^2$ in Reihen von gewöhnlichen Kugelfunktionen ergeben sich ohne weiteres nach den Regeln für die Darstellung willkürlicher Funktionen von ϑ durch solche Reihen. Wir werden nur die beiden ersten Glieder gebrauchen und finden so aus (54)

$$\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_\nu^1 + \mathfrak{K}_\nu^2 \tag{57}$$

mit der Bedeutung

$$\begin{cases} \mathfrak{K}_\nu^1 = \left[\frac{\mathfrak{A}_0}{2} + \frac{\mathfrak{A}_1}{4} - \frac{\mathfrak{A}_2}{3}\right] + \left[\frac{3\mathfrak{A}_0}{4} + \frac{\mathfrak{A}_1}{2} + \frac{3\mathfrak{A}_2}{16}\right]\cos\vartheta + \dots \\ \mathfrak{K}_\nu^2 = \left[\frac{\mathfrak{A}_0}{2} - \frac{\mathfrak{A}_1}{4} + \frac{\mathfrak{A}_2}{8}\right] + \left[-\frac{3\mathfrak{A}_0}{4} + \frac{\mathfrak{A}_1}{2} - \frac{3\mathfrak{A}_2}{16}\right]\cos\vartheta + \dots \end{cases} \tag{58}$$

Nunmehr ist eine Funktion $\mathfrak{K}_{\nu 1}^*$ herzustellen, die für

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$$

den konstanten Wert $\mathfrak{K}_{\nu 1}$ hat und für

$$\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$$

verschwindet, sowie eine zweite Funktion $\mathfrak{K}_{\nu 2}^*$, die für

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$$

verschwindet und für

$$\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$$

den Wert $\mathfrak{R}_{\nu 2}$ annimmt. Man findet nach den gleichen Regeln

$$(59) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_{\nu 1}^{*} = \mathfrak{R}_{\nu 1}\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\cos\vartheta + \ldots\right) \\ \mathfrak{R}_{\nu 2}^{*} = \mathfrak{R}_{\nu 2}\left(\frac{1}{4} - \frac{3}{4}\cos\vartheta + \ldots\right) \end{cases}$$

Um den Grenzbedingungen (50) zu genügen, muß man jetzt setzen

$$(60) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_{\nu}^{1} = \mathfrak{R}_{\nu 1}^{*}, & \text{für } x = 0, \\ \mathfrak{R}_{\nu}^{2} = \mathfrak{R}_{\nu 2}^{*}, & \text{für } x = d. \end{cases}$$

Da vier Konstanten zur Verfügung stehen, kann man den Bedingungen (60) nur bis zur Ordnung $r = 1$ genügen, und es tritt also der oben (S. 608) gekennzeichnete Fall ein, daß $r < p$ ist. Würde für r der Wert r^{II} vorgeschrieben, so müßte das System (47) bis zur Ordnung $p = 2r^{*} + 1$ behandelt werden. Es leuchtet ein, daß die mit den beiden Anfangsgliedern der Reihen (58) und (59) erreichte Annäherung an die Bedingungen (50) nur sehr mangelhaft ist, die Rechnung läßt sich auch ohne große Mühe um einige Glieder weiter treiben. Im Interesse der Übersichtlichkeit wurde hier die Beschränkung auf 4 Glieder in der Reihe (54) eingeführt, weil alles Prinzipielle der Methode und der Resultate schon so erkennbar ist.

Die Substitution von (58) und (59) in (60) und die Gleichsetzung der Koeffizienten gleicher Ordnung ergibt nun folgende 4 Gleichungen für die Unbekannten C_1 bis C_4:

$$(61) \quad \begin{cases} \frac{C_2}{2} + \frac{C_1}{4} - \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{7}{5}}\right) C_3 - \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{8}\sqrt{\frac{7}{5}}\right) C_4 = \frac{\mathfrak{R}_{\nu 1}}{2}, \\ \frac{C_2}{2} - \left(\frac{1}{4} + \frac{\alpha_\nu d}{2}\right) C_1 - \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{8}\sqrt{\frac{7}{5}}\right) C_3 e^{-\varkappa_\nu d} - \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{7}{5}}\right) C_4 e^{\varkappa_\nu d} = \frac{\mathfrak{R}_{\nu 2}}{2}, \\ \frac{3C_2}{4} + \frac{C_1}{2} - \frac{9}{80} C_3 - \frac{9}{80} C_4 = \frac{3\mathfrak{R}_{\nu 1}}{4}, \\ -\frac{3C_2}{4} + \left(\frac{1}{2} + \frac{3\alpha_\nu d}{4}\right) C_1 + \frac{9}{80} C_3 e^{-\varkappa_\nu d} + \frac{9}{80} C_4 e^{\varkappa_\nu d} = -\frac{3\mathfrak{R}_{\nu 2}}{4}. \end{cases}$$

Die Determinante dieses Gleichungssystems

$$(62)\quad \left\{\begin{aligned} D = \frac{3}{320}\Big[&\Big(36 + 30\sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)\alpha_\nu d\, e^{\varkappa_\nu d} + \Big(51 + 43\sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{\varkappa_\nu d} \\ &- 6\sqrt{\tfrac{7}{5}} + \Big(-36 + 30\sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)\alpha_\nu d\, e^{-\varkappa_\nu d} \\ &+ \Big(-51 + 43\sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{-\varkappa_\nu d}\Big] \end{aligned}\right.$$

ist stets von Null verschieden, und die Lösung lautet

$$(63)\quad \left\{\begin{aligned} C_1 &= \frac{9}{32}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{D}\Big[\Big(\frac{6}{5} + \sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{\varkappa_\nu d} - \Big(\frac{6}{5} - \sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{-\varkappa_\nu d}\Big], \\ C_2 &= \mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{3}{640}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{D}\Big[\Big(51 + 43\sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{\varkappa_\nu d} \\ &\qquad - \Big(51 - 43\sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{-\varkappa_\nu d} - 6\sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big]. \\ C_3 &= -\frac{3}{32}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{D}\Big[\Big(1 + \sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{\varkappa_\nu d} + \Big(1 - \sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)\Big], \\ C_4 &= \frac{3}{32}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{D}\Big[\Big(1 - \sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)e^{-\varkappa_\nu d} + \Big(1 + \sqrt{\tfrac{7}{5}}\Big)\Big]. \end{aligned}\right.$$

Wir machen nun folgende einschränkende Annahme über die Größe von α_ν: bedeute δ_ν eine solche Strecke, daß die Strahlung von der Schwingungszahl ν über diese Strecke bis auf $^1/_{100}$ ihrer Intensität geschwächt wird (dafür muß $\alpha_\nu \delta_\nu = 4{,}6$ sein), so sei δ_ν wesentlich kleiner als d. Unter diesen Umständen wird $e^{\varkappa_\nu d}$ eine sehr große, bzw. $e^{-\varkappa_\nu d}$ eine sehr kleine Zahl.

Die Formeln (63) lassen erkennen, daß dann $C_3 e^{-\varkappa_\nu x}$ nur für kleine Werte von x, d. h. in der Nachbarschaft der Wand E_1, und $C_4 e^{\varkappa_\nu x}$ nur für kleine Werte von $(d - x)$, d. h. in der Nähe der Wand E_2, merklich von Null verschieden sein wird, und zwar beides in Schichten, deren Dicke von der Größenordnung δ_ν ist. Also ist die Lösung (55) auch nur in diesen Schichten von der ersten Näherung (48) verschieden. Mit zunehmendem Werte von α_ν ziehen sich die Übergangsschichten in denen die Lösung (48) nicht gilt, wie schon oben (S. 601) ausgeführt wurde, immer mehr zusammen und dürfen im Falle $d \gg \delta_\nu$ vernachlässigt werden, wie wir es getan haben.

Für große Werte von $\alpha_\nu d$ erhält man aus (63)

$$(63\,a)\quad \begin{cases} C_1 = \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d}\left[1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\right], \\ C_2 = \mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{b_1}{2}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d}\left[1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\right], \\ C_3 = b_2\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d}\left[1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\right], \\ C_4 = -\,b_2\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d\, e^{\varkappa_\nu d}}\left[1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\right], \end{cases}$$

wobei

$$b_1 = \tfrac{5}{8} + \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{7}{5}}, \qquad b_2 = \tfrac{5}{8}\left(1 - \sqrt{\tfrac{7}{5}}\right)$$

gesetzt ist.

Setzt man diese Werte in (55) ein, so ergibt sich für Strahlungsstrom und Strahlungsdichte (nach (18) und (16))

$$(64)\quad \begin{cases} \mathfrak{S}_{\nu z} = \frac{8\pi}{3}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d}\left[1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\right] \\ \mathfrak{u}_\nu = \frac{8\pi}{q}\left\{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{x}{d}(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}) - \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{\alpha_\nu d}\right. \\ \qquad \left.\left[\frac{b_1}{2}\left(1 - \frac{2x}{d}\right) + \frac{2b_2}{5}\left(e^{-\varkappa_\nu x} - e^{-\varkappa_\nu (d-x)}\right)\right]\right\}. \end{cases}$$

Diese Werte unterscheiden sich von den entsprechenden Werten erster Näherung (man vergl. die Formeln (52)) nur um Glieder, welche um die Ordnung $1/\alpha_\nu d$ kleiner sind. Um Beträge von derselben Ordnung ist die Strahlungsdichte unmittelbar an der Wand E_1 kleiner, und unmittelbar an der Wand E_2 größer, als durch (51) angegeben wird. Es bestätigt sich also durch Rechnung, zunächst für ebene Wände, unsere frühere Annahme, daß die Strahlungsdichte unmittelbar an einer schwarzen Wand mit zunehmender Absorption sich dem Werte annähert, der in der isotropen Strahlung in einem geschlossenen Raum von der Temperatur der Wand herrschen würde. Der Grenzwert für sehr starke Absorption ist unabhängig von der Temperatur der zweiten Wand. Es leuchtet ein, daß man diese Resultate ohne weiteres auf eine gekrümmte Fläche übertragen darf, wenn die Strecke δ_ν klein gegen die Krümmungsradien der Fläche ist. Unter dieser Einschränkung haben wir also die Berechtigung der Grenzbedingung erwiesen, die wir bei der allgemeinen Behandlung der ersten Approximation eingeführt haben (S. 603).

Unsere Behandlung des eindimensionalen Problems hat gezeigt, daß „starke Absorption" dann vorliegt, wenn δ_ν klein gegen d ist. Auch dieses Ergebnis kann nicht auf die spezielle Form des durchgeführten Beispiels beschränkt sein, und so ergibt sich nachträglich die Begründung für die früher (S. 601) gegebene Kennzeichnung des Grenzfalles starker Absorption.

Nimmt man bei der Behandlung des Systems (47) eine weitere Gleichung hinzu, so ändern sich dadurch nur die numerischen Koeffizienten der Lösung (55). Treibt man aber die Annäherung bis zum Gliede $\mathfrak{A}_5$ einschließlich, so treten in der Lösung an Stelle der beiden Exponentialglieder vier solche Glieder auf, deren Exponenten proportional $a_\nu x$ und paarweise entgegengesetzt gleich sind. Die erzielte Verbesserung betrifft also wiederum nur die Übergangsschichten an den Wänden. Je weiter man die Annäherung treibt, desto größer darf δ_ν im Verhältnis zu d werden, aber der Fall schwacher Absorption läßt sich auf diesem Wege natürlich nicht behandeln.

b) *Schwache Absorption.* Für diesen Fall gehen wir bei der Behandlung des stationären Zustandes nicht von unseren Grundgleichungen (Ib) und (IIb) aus, sondern von der Hilbertschen Integralgleichung, die schon in der Einleitung erwähnt wurde, und in der nicht $\mathfrak{K}_\nu$, sondern der Emissionskoeffizient ε_ν als fundamentale Unbekannte auftritt.

Setzen wir zur Vereinfachung

$$\varepsilon_\nu^* = \varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu , \tag{65}$$

so lautet die Hilbertsche Gleichung in unserer Bezeichnungsweise[1])

$$\varepsilon_\nu^* - \frac{a_\nu}{4\pi q^3} \int \frac{e^{-\left|\int_{x\,y\,z}^{x_1\,y_1\,z_1} a_\nu \, d\,s\right|}}{S(x_1 y_1 z_1,\, x\,y\,z)} \varepsilon_\nu^*(x_1, y_1, z_1)\, d v_1 = \mathfrak{E}_\nu . \tag{III}$$

Dabei bedeuten x, y, z die Koordinaten des „Aufpunktes P" (für den ε_ν berechnet werden soll), x_1, y_1, z_1 diejenigen des Integrationselementes $d v_1$ und

$$d s = \sqrt{d x^2 + d y^2 + d z^2}$$

1) D. Hilbert, a. a. O. Formeln (25) und (9); η bei Hilbert ist durch $8\pi \varepsilon_\nu^*$, w durch $8\pi \mathfrak{E}_\nu$ und a durch a_ν zu ersetzen.

das Bogenelement eines Strahles. Die Größe S ist eine symmetrische Funktion in bezug auf die beiden Punkte x, y, z und x_1, y_1, z_1, von der wir im Folgenden nur zu wissen brauchen, daß $q^2 S$ in einem Medium mit konstanter Fortpflanzungsgeschwindigkeit q das Quadrat der Entfernung r der beiden Punkte darstellt. Die Integration in III ist über den ganzen mit Materie erfüllten Raum zu erstrecken (der gegebenenfalls noch mehrfach überdeckt zu nehmen ist).[1])

Bei Hilbert ist das Feld, einschließlich seiner Grenzen, als kontinuierlich mit Materie erfüllt gedacht, so daß z. B. auch der Übergang in schwarze Wände stetig erfolgt. Demgemäß sind auch q und a_ν in (III) als Funktionen des Ortes anzusehen. Der von uns betrachtete Fall — homogenes Medium mit schwarzen Wänden — ist also durch eine Grenzbetrachtung aus (III) abzuleiten. Denkt man sich den Übergang zur Begrenzung zuerst stetig innerhalb einer dünnen Schicht, und läßt man diese immer dünner werden, so erhellt ohne weiteres, daß im Limes das Integral in (III) in ein Volum- und ein Oberflächenintegral zerfällt. Ersteres liefert den Beitrag des Mediums, letzteres den Beitrag der Wände zum Werte von ε_ν^* im Aufpunkt. Da die Ausbreitung der Strahlen dann nur noch im Medium M erfolgt, wird a_ν konstant, S kann durch r^2/q^2 ersetzt werden und aus (III) wird

$$\text{(IIIa)} \quad \left\{ \varepsilon_\nu^* - \frac{a_\nu}{4\pi} \int_{v^*} \frac{e^{-a_\nu r}}{r^2} \varepsilon_\nu^*(x_1, y_1, z_1)\, dv_1 - \frac{a_\nu}{4\pi} \int_{f^*} \frac{e^{-a_\nu r}}{r^2} \overline{\mathfrak{K}_\nu}(x_1, y_1, z_1) \cos(N r)\, df_1 = \mathfrak{E}_\nu. \right.$$

Hier bedeutet $(N r)$ den Winkel zwischen r und der Normale N des Flächenelements der Begrenzung $d f_1$; $\overline{\mathfrak{K}_\nu}$ ist die Intensität der von einem Oberflächenelement ausgehenden Strahlung und reduziert sich also an jeder Oberfläche O_i auf das $\mathfrak{K}_{\nu i}$ der Grenzbedingung (14). Die Integrationen in (III) sind über diejenigen Teile des Feldes und seiner Begrenzung, v^* und f^*, auszudehnen, die — wie man sich kurz ausdrücken kann — vom Punkte P aus sichtbar sind, denn nur diese senden bei der geradlinigen Ausbreitung der Strahlung Energie nach P.

Die Überlegenheit der Gleichung (IIIa) über unseren bis-

1) D. Hilbert a. a. O., S. 1058.

herigen Ansatz *bei schwacher Absorption* liegt klar zutage, denn hier sind die Grenzbedingungen mit in die Grundgleichung des Problems aufgenommen. Die Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ ergibt sich nach der Hilbertschen Methode, wenn ε_ν^* gefunden ist, durch eine Quadratur. Es wird nämlich unter den Hilbertschen Annahmen[1])

$$\text{(IV)} \qquad \mathfrak{K}_\nu = \frac{1}{q^2}\int_0^\infty q_1^{\,2}\,\varepsilon_\nu^*(x_1, y_1, z_1)\, e^{-\left|\int_{xyz}^{x_1 y_1 z_1} a_\nu\, ds\right|}\, ds_1,$$

wo q_1 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit an der Stelle x_1, y_1, z_1 bedeutet und die Integration längs eines gegebenen Strahles zu erstrecken ist. Gehen wir wieder zu dem von uns untersuchten, unstetig begrenzten Felde über, so ist die Integration nur bis zu dem Punkte Q fortzusetzen, bei dem der betrachtete Strahl in das Feld eintritt. Sei r_0 die Entfernung PQ und sei wiederum $\overline{\mathfrak{K}}_\nu$ die Intensität der von der schwarzen Grenzfläche bei Q emittierten Strahlung, so daß also $\overline{\mathfrak{K}}_\nu$ mit einem der Werte $\mathfrak{K}_{\nu i}$ zusammenfällt, so wird aus (IV)

$$\text{(IVa)} \qquad \mathfrak{K}_\nu = \overline{\mathfrak{K}}_\nu\, e^{-a_\nu r_0} + \int_0^{r_0} e^{-a_\nu r}\, \varepsilon_\nu^*(x_1, y_1, z_1)\, dr_1.$$

Aus dieser Formel erkennt man ohne weiteres, daß $\mathfrak{K}_\nu$ im reinen Vakuum im allgemeinen eine unstetige Funktion der Richtung ist, wie schon früher erwähnt wurde. Denn im Vakuum reduziert sich die rechte Seite auf $\mathfrak{K}_{\nu i}$ und diese Größe wird in allen den Richtungen unstetig, in denen verschieden temperierte Oberflächen im Gesichtsfelde eines bei P befindlichen Beobachters zusammenstoßen.

Mit (IIIa) und (IVa) haben wir die Gleichungen gewonnen, die sich zur Behandlung unseres Problems bei schwacher Absorption eignen. Wir haben diese Gleichungen aus den Hilbertschen durch passende Spezialisierung abgeleitet. Der Verf. verdankt Hrn. Prof. Herglotz den Hinweis, daß man ohne Mühe unmittelbar von den Grundgleichungen (Ib) und (IIb) zu (IIIa) und (IVa) gelangen kann.

1) D. Hilbert, a. a. O. S. 1063, Spalte 1; H ist durch $2\mathfrak{K}_\nu$ zu ersetzen.

Gleichung (IIb) läßt sich (man vgl. (10) und (11)) folgendermaßen schreiben, wenn man einen Strahl von gegebener Richtung betrachtet:

$$\frac{d\mathfrak{K}_\nu}{ds} = \frac{d\mathfrak{K}_\nu}{dr} = \varepsilon_\nu^* - \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu . \tag{IId}$$

Integriert man diese Gleichung, so gelangt man zu (IVa). Setzt man nun den Wert von $\mathfrak{K}_\nu$ aus (IVa) in die mit (29) gleichbedeutende Beziehung

$$\varepsilon_\nu^* = \frac{\alpha_\nu}{4\pi} \int \mathfrak{K}_\nu \, d\Omega + \mathfrak{E}_\nu$$

ein, so erhält man nach einfacher Umformung (IIIa).

Für die weitere Rechnung liegt es nahe, ε_ν^* in Form einer Reihe anzusetzen, die nach steigenden Potenzen von α_ν fortschreitet.

$$\varepsilon_\nu^* = \varepsilon_{\nu 0} + \varepsilon_{\nu 1} \cdot \alpha_\nu + \varepsilon_{\nu 2} \cdot \alpha_\nu^2 + \dots . \tag{66}$$

Durch Substitution dieser Reihe in (IIIa) und Vergleich gleich hoher Potenzen von α_ν erhält man das System

$$\left\{\begin{aligned}
&\varepsilon_{\nu 0} = \mathfrak{E}_\nu , \\
&\varepsilon_{\nu 1} = \frac{1}{4\pi}\left[\int_{v^*} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2} \mathfrak{E}_\nu(x_1, y_1, z_1)\, dv_1 + \int_{f^*} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2} \overline{\mathfrak{K}}_\nu \cos(Nr)\, df_1\right], \\
&\varepsilon_{\nu 2} = \frac{1}{4\pi} \int_{v^*} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2} \varepsilon_{\nu 1}(x_1, y_1, z_1)\, dv_1 , \\
&\quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\
&\varepsilon_{\nu i} = \frac{1}{4\pi} \int_{v^*} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2} \varepsilon_{\nu (i-1)}(x_1, y_1, z_1)\, dv_1 .
\end{aligned}\right. \tag{67}$$

Die Koeffizienten der Reihe (66) können also durch iterierte Quadraturen gefunden werden. Es ist zu beachten, daß die einzelnen Glieder $\varepsilon_{\nu i}$ noch von α_ν abhängig sind. Soll die Rechnung insgesamt nur bis zu einer bestimmten Ordnung in α_ν geführt werden, so braucht man nach Ausführung einer jeden Quadratur nur zu bestimmen, welche Glieder beizubehalten bzw. bei den weiteren Stufen der Rechnung mitzuführen sind. Dabei kann auch der Fall eintreten, daß Glieder von anderer Ordnung auftreten als in (66) vorgesehen ist, was aber die Fortsetzung der Rechnung nicht stört.

Wir haben den Faktor $e^{-\alpha_\nu r}$ unter den Integrationszeichen unentwickelt gelassen, um nicht den Fall auszuschließen, daß

das Strahlungsfeld in gewissen Richtungen sich bis ins Unendliche erstreckt. Ist dagegen das Feld in allen Richtungen begrenzt, so darf man die Funktion $e^{-\alpha_\nu r}$ unter den Integrationszeichen in (IIIa) entwickeln, kann dann nach Potenzen von α_ν ordnen und ist auf diese Weise sicher, daß man auf keine Glieder von neuer Ordnung in α_ν stößt.

Als Beispiel für das angegebene Verfahren betrachten wir den schon oben (S. 26ff.) behandelten eindimensionalen Fall mit denselben Bezeichnungen wie dort. Wir finden nach (67) für die beiden ersten Glieder

$$(68)\quad \begin{cases} \varepsilon_{\nu 1} = \mathfrak{E}_\nu = 0, \\ \varepsilon_{\nu 1} = \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1}}{4\pi}\displaystyle\int_{E_1} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2}\cos(Nr)\,df_1 + \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1}}{4\pi}\int_{E_2} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2}\cos(Nr)\,df_2, \end{cases}$$

wo das erste Integral über die Ebene E_1 und das zweite über die Ebene E_2 zu erstrecken ist. Um das erste Integral in $\varepsilon_{\nu 1}$ für einen Aufpunkt mit der Abszisse x zu finden, führen wir den schon früher benutzten Winkel ϑ zwischen der Normale N und dem Abstand r als Integrationsvariable ein. Es wird dann der Wert dieses Integrals

$$(69)\quad \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1}}{2}\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{\alpha_\nu x}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

oder, nach weiterer Substitution der Variablen $\frac{\alpha_\nu x}{\cos\vartheta} = z$,

$$(70)\quad \frac{\alpha_\nu x\,\mathfrak{K}_{\nu 1}}{2}\int_{\alpha_\nu x}^{\infty} \frac{e^{-z}\,dz}{z^2} = \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1}}{2}\left[e^{-\alpha_\nu x} + \alpha_\nu x\, Ei\,(-\alpha_\nu x)\right],$$

wobei unter

$$(71)\quad Ei(x) = \int_{\infty}^{-u} \frac{e^{-u}}{u}\,du$$

in der üblichen Schreibweise der Integrallogarithmus verstanden ist.

Hier liegt der oben angedeutete Fall vor, daß man $e^{-\alpha_\nu r}$ nicht vor Ausführung der Quadratur nach steigenden Potenzen von α_ν entwickeln darf, weil das Integrationsgebiet in der y- und z-Richtung unbegrenzt ist. Man erkennt an der Form (69) ohne weiteres, daß dann unendliche Summanden auftreten würden.

In derselben Weise erhält man für das zweite Integral in dem Ausdruck für $\varepsilon_{\nu 1}$

$$(72) \qquad \frac{\mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\left[e^{-\alpha_\nu (d-x)} + \alpha_\nu (d-x)\, Ei\left(-\alpha_\nu (d-x)\right)\right].$$

Wir stellen uns nun zur Aufgabe, ε_ν bis einschließlich der zweiten Ordnung in α_ν zu berechnen; dann brauchen wir in (70) und (72) nur diejenigen Glieder beizubehalten, die höchstens von erster Ordnung sind (wegen (66)). So ergibt sich

$$(73) \quad \begin{cases} \varepsilon_{\nu 1} = \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} + \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2} - \dfrac{\alpha_\nu x\, \mathfrak{K}_{\nu 1}}{2}\left(\lg \dfrac{1}{\alpha_\nu x} + 1 - C\right) \\ \qquad\qquad - \dfrac{\alpha_\nu (d-x)\, \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\left(\lg \dfrac{1}{\alpha_\nu (d-x)} + 1 - C\right) + \ldots, \end{cases}$$

wobei $C = 0{,}5772$ die Eulersche Konstante ist.

Bei der Berechnung von $\varepsilon_{\nu 2}$ braucht nur das erste Glied von $\varepsilon_{\nu 1}$ beibehalten zu werden. Man findet durch ähnliche Rechnungen wie oben

$$(74) \quad \begin{cases} \varepsilon_{\nu 2} = \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} + \mathfrak{K}_{\nu 2}}{4}\left\{x\left(\lg \dfrac{1}{\alpha_\nu x} + 1 - C\right) + (d-x)\right. \\ \qquad\qquad \left.\left(\lg \dfrac{1}{\alpha_\nu (d-x)} + 1 - C\right)\right\} + \ldots, \end{cases}$$

so daß man schließlich für ε_ν gemäß (66) erhält

$$(75) \quad \begin{cases} \varepsilon_\nu = \alpha_\nu \left(\dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} + \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\right) - \alpha_\nu{}^2 \left(\dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{4}\right)\left\{x\left(\lg \dfrac{1}{\alpha_\nu x} + 1 - C\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. - (d-x)\left(\lg \dfrac{1}{\alpha_\nu (d-x)} + 1 - C\right)\right\} + \ldots \end{cases}$$

Diese Formel ist genau bis auf Glieder, die gegen $\alpha_\nu{}^2$ verschwinden. Sind die beiden Wände E_1 und E_2 gleich temperiert und verschwindet demgemäß die Differenz $(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2})$, so reduziert sich (75), wie nicht anders zu erwarten, auf den Wert (30). Ist dagegen $\mathfrak{K}_{\nu 1} > \mathfrak{K}_{\nu 2}$ und — der Annahme schwacher Absorption entsprechend — $\alpha_\nu d$ eine kleine Zahl, so ist der Emissionskoeffizient für

$$0 < x < \frac{d}{2}$$

größer, und für

$$\frac{d}{2} < x < d$$

kleiner als der Mittelwert

$$\frac{\alpha_\nu (\mathfrak{K}_{\nu 1} + \mathfrak{K}_{\nu 2})}{2},$$

der an der Stelle $x = d/2$ herrscht.

Durch Eintragen von (75) in (IVa) erhält man jetzt $\mathfrak{K}_\nu$; wir begnügen uns damit, die Rechnung bis zu Gliedern erster Ordnung in α_ν zu führen. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem ϑ spitz oder stumpf ist. Ist ersteres der Fall, so wird

$$(76)\quad \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1}\, e^{-\frac{\alpha_\nu x}{\cos\vartheta}} + \int_0^{x/\cos\vartheta} e^{-\alpha_\nu r}\cdot \alpha_\nu \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1}+\mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\, dr,\quad 0 \leqq \vartheta \leqq \frac{\pi}{2},$$

oder nach Ausführung der Integration

$$(77)\quad \mathfrak{K}_\nu = \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1}}{2}\left(1 + e^{-\frac{\alpha_\nu x}{\cos\vartheta}}\right) + \frac{\mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\left(1 - e^{-\frac{\alpha_\nu x}{\cos\vartheta}}\right),\quad 0 \leqq \vartheta \leqq \frac{\pi}{2}.$$

Ist dagegen ϑ stumpf, so setzen wir

$$(78)\qquad \delta = \pi - \vartheta$$

und finden durch die gleiche Rechnung

$$(79)\quad \left\{\begin{array}{l} \mathfrak{K}_\nu = \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1}}{2}\left(1 - e^{-\frac{\alpha_\nu (d-x)}{\cos\delta}}\right) + \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\left(1 + e^{-\frac{\alpha_\nu (d-x)}{\cos\delta}}\right), \\ \qquad\qquad 0 \leqq \delta = \pi - \vartheta \leqq \dfrac{\pi}{2}. \end{array}\right.$$

Im reinen Äther, d. h. für $\alpha_\nu = 0$, wäre $\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1}$ für alle spitzen Winkel ϑ und $\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 2}$ für $\vartheta > \pi/2$. Gegenüber dieser unstetigen Lösung bewirkt die Absorption einen Ausgleich, wie die Formeln (77) und (79) deutlich zeigen: in den Richtungen $\vartheta < \pi/2$ ist die Strahlungsintensität gegen $\mathfrak{K}_{\nu 1}$ geschwächt, in den Richtungen $\vartheta > \pi/2$ gegen $\mathfrak{K}_{\nu 2}$ verstärkt. Für $\vartheta = \pi/2$ gehen (77) und (79) stetig ineinander über, wie klein auch α_ν sein mag.

Es ist wiederum zu beachten, daß man in (76) nicht unter dem Integrationszeichen nach α_ν entwickeln darf, und auch nicht in der integrierten Form (77) bzw. (79), weil sonst die Lösung für $\vartheta = \pi/2$ hinfällig werden würde.

Zur Bestimmung des Strahlungsstromes denken wir uns eine Flächeneinheit an der Stelle x senkrecht zur x-Achse gestellt und berechnen die Energie, die in der Zeiteinheit insgesamt von der Seite kleinerer x zur Seite größerer x hindurchtritt. Auf Grund von (77) findet man unter Berücksichtigung von Gliedern erster Ordnung

$$(80)\qquad 2\pi\left[\mathfrak{K}_{\nu 1}(1 - \alpha_\nu x) + \mathfrak{K}_{\nu 2}\,\alpha_\nu x\right],$$

und in umgekehrter Richtung beträgt die Energiestrahlung auf Grund von (79)

$$2\pi\,[\mathfrak{K}_{\nu 1}\,a_\nu\,(d-x)+\mathfrak{K}_{\nu 2}\,(1-a_\nu\,(d-x))]. \tag{81}$$

Der Strahlungsstrom ist durch die Differenz von (80) und (81) gegeben und beträgt also

$$\mathfrak{S}_{\nu x}=2\pi\,(\mathfrak{K}_{\nu 1}-\mathfrak{K}_{\nu 2})\,(1-a_\nu\,d). \tag{82}$$

Er ist, wie es sein muß, von x unabhängig (während (80) und (81) noch x enthalten), und reduziert sich für $a_\nu=0$ auf den im Vakuum gültigen Wert $2\pi\,(\mathfrak{K}_{\nu 1}-\mathfrak{K}_{\nu 2})$. Der Strahlungsstrom verschwindet natürlich mit der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Wänden.

Zeichnet man den Strahlunsgstrom — bei konstanten Temperaturen der beiden Wände und festem Abstand d — als Funktion von $1/a_\nu$ auf, so zeigt die so entstehende Kurve Sättigungscharakter. In der Tat ist nach (64) für kleine Werte von $1/a_\nu$ der Strahlungsstrom proportional $1/a_\nu$ und erreicht mit zunehmendem $1/a_\nu$ schließlich den im Vakuum gültigen „Sättigungswert".

Es ist nicht ohne Interesse, daß man eine einfache Näherungsformel erhält, welche für alle Werte von a_ν brauchbar ist, wenn man die auf S. 610 ff. auseinandergesetzte Methode der Konstantenbestimmung schon auf den Fall anwendet, daß man in dem System (47) nur $\mathfrak{A}_0$ und $\mathfrak{A}_1$ beibehält.

Setzt man nämlich die Werte (48) in (58) ein und streicht $\mathfrak{A}_3$, so ergibt sich

$$\begin{cases}\mathfrak{K}_\nu^{\,1}=\left[\dfrac{C_2}{2}-\dfrac{a_\nu C_1 x}{2}+\dfrac{C_1}{4}\right]+\left[\dfrac{3C_2}{4}-\dfrac{3a_\nu C_1 x}{4}+\dfrac{C_1}{2}\right]\cos\vartheta+\dots\\ \mathfrak{K}_\nu^{\,2}=\left[\dfrac{C_2}{2}-\dfrac{a_\nu C_1 x}{2}-\dfrac{C_1}{4}\right]+\left[-\dfrac{3C_2}{4}+\dfrac{3a_\nu C_1 x}{4}+\dfrac{C_1}{2}\right]\cos\vartheta+\dots\end{cases} \tag{83}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in (60) sind die Konstanten zu bestimmen. Da man jetzt nur zwei Konstanten zur Verfügung hat, kann man die Übereinstimmung nur für die Absolutglieder *oder* für die Glieder erster Ordnung erzielen, und die ungenügende Approximation zeigt sich darin, daß beides zu verschiedenen Resultaten führt. Wählt man aber die Glieder erster Ordnung, so findet man daraus

$$(84)\quad \begin{cases} \mathfrak{S}_{\nu 2} = \dfrac{2\pi(\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2})}{1 + \frac{1}{2}\alpha_\nu d}, \\ u_\nu = \dfrac{4\pi}{q}\left\{\dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} + \mathfrak{K}_{\nu 2} + \frac{1}{2}\alpha_\nu[\mathfrak{K}_{\nu 1}(d-x) + \mathfrak{K}_{\nu 2} x}{1 + \frac{1}{2}\alpha_\nu d}\right\}. \end{cases}$$

Diese geschlossenen Näherungsformeln sind sowohl für $\alpha_\nu = 0$, wie für $\alpha_\nu d \gg 1$ in Übereinstimmung mit den früher gewonnenen Ergebnissen.

Bei der bisherigen Behandlung stationärer Zustände ist nach der Temperaturverteilung im Strahlungsfelde nicht gefragt worden. Die Gleichungen (Ib) und (IIb) enthalten die Temperatur nicht, und T geht nur insofern ein, als die Grenzbedingungen (14) von den Temperaturen der Grenzflächen abhängig sind. Man kann das Problem vom strahlungstheoretischen Standpunkte aus als erledigt ansehen, wenn der Strahlungszustand, d. h. also $\mathfrak{K}_\nu$ und die daraus abgeleiteten Größen, bekannt sind.

Die Berechtigung für diesen Standpunkt ergibt sich daraus, daß die Frage nach der Temperatur — als einer Funktion des Orts im Felde — gar nicht beantwortet werden kann, ohne daß man eine neue physikalisch wichtige Annahme einführt. Es muß nämlich dann der Zusammenhang zwischen der Temperatur des Mediums M und einer der Strahlungsvariablen als bekannt vorausgesetzt werden, während bisher nur das Gesetz für die Emission der schwarzen Wände als gegeben angenommen wurde.

Es wurde schon bei früherer Gelegenheit (S. 9) betont, daß es am nächsten liegt, die Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes, etwa in der Form (12), auch für die anisotrope Strahlung anzunehmen. Tut man das, so braucht man nur nach den bisher angegebenen Verfahren u_ν für jede Farbe und daraus u zu berechnen, um die Temperatur für jede Stelle des Feldes ermitteln zu können.

Die so bestimmte Temperatur zeigt nun an den begrenzenden Wänden im allgemeinen einen endlichen Sprung, und das ist kennzeichnend für jede Theorie, in der Wärmeübertragung lediglich durch Strahlung berücksichtigt wird. Fließt nämlich durch ein schwarzes Oberflächenelement df von der Temperatur T ein Strahlungsstrom von endlicher Dichte, so muß die Strahlungsintensität mindestens in einem endlichen, auf df zuführenden Öffnungskegel einen anderen Wert haben als

in den von df ausgehenden Richtungen. Also muß die Strahlungsdichte um einen endlichen Betrag von derjenigen verschieden sein, welche der Temperatur T zukommt, und die nach (12) berechnete Temperatur unmittelbar an der Wand ergibt sich verschieden von der Temperatur der Wand selbst.

Diese allgemeine Tatsache wird auch durch das von uns gerechnete Beispiel bestätigt. Bei schwacher Absorption ist die Strahlungsdichte [nach (75) und (29)] bis auf Glieder von der Ordnung α_ν im ganzen Raum konstant, und die Temperatur hat — mit derselben Annäherung — den konstanten Wert T_m, der sich aus der Gleichung

$$T_m^4 = \tfrac{1}{2}(T_1^4 + T_2^4) \tag{85}$$

berechnet. Bei starker Absorption ist u_ν nach (64) für jeden endlichen Wert von α_ν unmittelbar an einer der Wände von $u_{\nu,1}$ bzw. $u_{\nu,2}$ um einen endlichen Betrag verschieden, und demnach auch ein Temperatursprung an der Wand vorhanden.

Unter den tatsächlichen Verhältnissen wird sich naturgemäß ein solcher Temperatursprung zwischen der Wand und einem Medium von endlicher Dichte nicht ausbilden können, sondern die Wärmeleitung wird einen stetigen Temperaturverlauf bewirken und darf demnach — mindestens an den Grenzen — nicht ganz vernachlässigt werden. Das ist ein weiterer Grund zugunsten der Auffassung, die wir oben vertreten haben (S. 603ff.), daß man bei starker Absorption die Strahlungsdichte unmittelbar an der Wand aus der Temperatur dieser Wand berechnen dürfe.

§ 3. Nichtstationäre Zustände.

Hängt der Strahlungszustand von der Zeit ab, so treten wesentlich kompliziertere Verhältnisse auf. Um zu der Grundgleichung in der Form (Ia) für *monochromatische* Strahlung zu gelangen, mußten wir nicht nur annehmen (S. 592), daß die Kontinuitätsbeziehung für die Energie von jeder Schwingungszahl einzeln genommen gelten soll, sondern außerdem noch, daß die Änderung der materiellen thermischen Energie gegen die Änderung der Strahlungsdichte verschwindet. Diese zweite Annahme ist gewissermaßen die äußerste Konsequenz einer reinen Strahlungstheorie: es wird nicht nur der Wärmetransport durch Materie vernachlässigt, sondern auch die Änderung des Wärmeinhalts der Materie. Nun ist fraglos zuzugeben, daß es theoretisch Verhältnisse geben kann, unter

denen die genannte Voraussetzung zutrifft; denn der Wärmeinhalt ist in erster Annäherung proportional der Temperatur, die Strahlungsdichte aber ihrer vierten Potenz. Immerhin wird der Fall in der Natur nur unter den extremsten Bedingungen annähernd verwirklicht sein. Entweder die Verdünnung des Mediums M muß sehr groß sein, oder die Temperatur außerordentlich hoch.

Uns interessiert vor allem der Fall starker Absorption, weil nur in diesem Falle Analogien mit der Wärmeleitung und darum einfache Verhältnisse zu erwarten sind. Nach der Eddingtonschen Theorie sind im Inneren der Sterne die Voraussetzungen, welche die Absorption als stark charakterisieren, mit großer Genauigkeit erfüllt.[1]) Im Mittelpunkt eines typischen Riesensternes, dessen Masse 1,5 mal so groß ist wie die Sonnenmasse, herrscht nach Eddington[2]) eine Temperatur von rund $6{,}6 \cdot 10^6$ Graden und die Dichte 0,11. Demnach würde das erste Glied in (13) erst etwa zehnmal so groß sein wie das zweite, wenn man die spezifische Wärme so niedrig wie $0{,}2\ \frac{\text{g-Kal.}}{\text{g} \cdot \text{Grad}}$ annimmt. Erst bei Sternen von noch größerer Masse würde das Verhältnis günstiger werden, aber nach der Eddingtonschen Theorie kann gerade die Masse nicht sehr viel größer werden als in dem angenommenen Beispiel.

Trotzdem wollen wir an der ausgesprochenen Annahme festhalten, denn sonst müßte man das auf S. 590ff. angegebene Verfahren wählen, und dann würden die Gleichungen ihre Linearität verlieren. Wir legen also der weiteren Betrachtung die Grundgleichungen in der Form (Ia) und (II) zugrunde, substituieren die Reihe (15) und vergleichen zum Schluß die Koeffizienten gleicher Kugelfunktionsglieder.

Gleichung (Ia) liefert jetzt an Stelle von (27)

$$\frac{1}{q}\frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial t} = -\frac{1}{3}\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial z}\right) + \mathfrak{E}_\nu \tag{86}$$

und die Glieder nullter Ordnung von (II) ergeben unter Berücksichtigung von (24) bis (26)

$$\left\{\frac{1}{3}\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial z}\right) + \frac{1}{q}\frac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial t}\right. \\ \left. = \varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu - \alpha_\nu \mathfrak{A}_0^{(0)}. \right. \tag{87}$$

1) A. S. Eddington, a. a. O., S. 356.
2) A. S. Eddington, a. a. O., Tab. 4.

Der Vergleich beider Formeln lehrt, daß die Beziehung (32) und demnach der Satz (29) auch im zeitlich veränderlichen Felde gilt.

Nunmehr beschränken wir uns auf den Grenzfall starker Absorption und brechen die Reihe (15) nach den Gliedern erster Ordnung ab. Auf diese Weise erhält man aus (II) die drei Gleichungen

$$(88)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial x} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1^{(0)} - \dfrac{1}{q}\dfrac{\partial \mathfrak{A}_1^{(0)}}{\partial t}, \\ \dfrac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial y} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1^{(1)} - \dfrac{1}{q}\dfrac{\partial \mathfrak{A}_1^{(1)}}{\partial t}, \\ \dfrac{\partial \mathfrak{A}_0^{(0)}}{\partial z} = -\alpha_\nu \mathfrak{B}_1^{(1)} - \dfrac{1}{q}\dfrac{\partial \mathfrak{B}_1^{(1)}}{\partial t}, \end{cases}$$

die mit (86) zusammen genügen, die 4 Unbekannten $\mathfrak{A}_0^{(0)}$, $\mathfrak{A}_1^{(0)}$, $\mathfrak{A}_1^{(1)}$ und $\mathfrak{B}_1^{(1)}$ zu bestimmen.

Die Gleichungen (88) unterscheiden sich von den entsprechenden, bei gleicher Näherung für den stationären Zustand gültigen Gleichungen (34) durch die letzten Glieder auf den rechten Seiten. Es gilt also bei zeitlich veränderlichen Vorgängen nicht mehr der Satz, daß bei starker Absorption der Strahlungsstrom dem Gefälle der Strahlungsdichte proportional ist (S. 602); der Faktor $1/q$ läßt aber vermuten, daß die Zusatzglieder in vielen Fällen ohne Bedeutung sind.

Die Gleichungen (86) und (88) lassen sich, wenn $\mathfrak{E}_\nu$ verschwindet, nach der Fourierschen Methode behandeln. Als Beispiel wählen wir den Fall, daß der Zustand nur von x und t abhängt; dann erhält man unter der Annahme $\mathfrak{E}_\nu = 0$ die Ausgangsgleichungen

$$(89)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial t} = -\dfrac{q}{s}\dfrac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x}, \\ \dfrac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial x} = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1 - \dfrac{1}{q}\dfrac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial t}. \end{cases}$$

Dieses System wird durch den Ansatz

$$(90)\quad \begin{cases} \mathfrak{A}_0 = \sum\limits_{m=-\infty}^{m=+\infty} a_m e^{i\left(\frac{2\pi m}{d}x + pt\right)}, \\ \mathfrak{A}_1 = \sum\limits_{m=-\infty}^{m=+\infty} b_m e^{i\left(\frac{2\pi m}{d}x + pt\right)} \end{cases}$$

gelöst, wenn die Beziehungen

$$(91)\qquad \begin{cases} p = q\left\{\frac{i\alpha_\nu}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{3}\left(\frac{2\pi m}{d}\right)^2 - \frac{\alpha_\nu^2}{4}}\right\}, \\ \mathfrak{b}_m = -\frac{3dp}{2\pi m q}\,\mathfrak{a}_m \end{cases}$$

erfüllt sind. Für

$$\frac{\alpha_\nu^2}{4} > \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi m}{d}\right)^2$$

ist das untere Vorzeichen in dem Ausdruck für p zu nehmen[1]); andernfalls sind beide Vorzeichen zuzulassen.

Die Koeffizienten $\mathfrak{a}_m$ sind noch willkürlich und können, ähnlich wie in der Theorie der Wärmeleitung, so bestimmt werden, daß für $t = 0$ die Strahlungsdichte zwischen $x = 0$ und $x = d$ eine beliebig vorgegebene Funktion von x wird, und daß außerdem für alle Zeiten bei $x = 0$ und $x = d$ entweder die Strahlungsdichte konstant wird oder der Strahlungsstrom verschwindet. Erstere Form der Grenzbedingung entspricht schwarzen Wänden von konstanter Temperatur, letztere Form spiegelnden Wänden. Der gegebene Anfangszustand klingt nach (90) ab, denn p hat stets einen positiv imaginären Teil.[2])

Unterdrückt man in der zweiten Gleichung (89) das Glied

$$-\frac{1}{q}\frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial t},$$

so erhält man statt der ersten Gleichung (91)

$$(92)\qquad p = i \cdot \frac{q}{3\alpha_\nu}\left(\frac{2\pi m}{d}\right)^2.$$

Auf diesen Wert reduziert sich der frühere Ausdruck für p unter der Voraussetzung, daß

$$(93)\qquad \alpha_\nu d \geqq \sqrt{\frac{16}{3}}\,\pi m$$

ist. Wenn also $\alpha_\nu d$ eine große Zahl ist, wenn ferner die Anfangsverteilung der Strahlungsdichte stetig ist, so daß die Bedingung (93) für alle erforderlichen Ordnungszahlen m zutrifft, darf man in der zweiten Gleichung (89) das letzte Glied vernachlässigen.

---

1) Damit sich für große Werte von α_ν der richtige Näherungswert (92) ergibt.

2) In ganz ähnlicher Weise läßt sich der Falle behandeln, daß die Temperatur (bezw. die Strahlungsdichte) für die Ebene $x = 0$ als willkürliche Funktion der Zeit gegeben wird.

Dieses Ergebnis übertragen wir auf den allgemeinen Fall. Setzen wir demgemäß voraus, daß a_ν mit der mittleren linearen Abmessung des Strahlungsfeldes multipliziert eine große Zahl ergibt, daß ferner der Anfangszustand keine Unstetigkeiten aufweist, so werden die Gleichungen (34) mit genügender Annäherung an die Stelle von (88) treten können. Dann gilt also auch wieder der in den Gleichungen (36) enthaltene Satz. Wir sehen aber, daß seine Gültigkeit bei zeitlich veränderlichen Vorgängen gegenüber dem stationären Falle wesentlich eingeschränkt ist.

Wird nur die Gesamtstrahlung untersucht, so braucht man wiederum nur auf alle Gleichungen dieses Paragraphen die früher (S. 597) gegebene Regel anzuwenden. Wir behalten alle eingeführten Beschränkungen bei, setzen außerdem noch $E=0$ und nehmen das Stefan-Boltzmannsche Gesetz als gültig an.

Unter diesen Umständen wird aus (I)

$$an^2 \frac{\partial T^4}{\partial t} = -\left(\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z}\right), \tag{94}$$

und aus (36) werden die Gleichungen (40). Die gesamte Theorie läßt sich also für sehr starke Absorption und extrem hohe Temperaturen in die eine Gleichung

$$\frac{\partial T^4}{\partial t} = \lambda \cdot \nabla^2 T^4 \tag{95}$$

zusammenfassen; in dieser Form verrät sich die volle Analogie mit der Theorie der Wärmeleitung, auf die schon früher (S. 23) hingewiesen wurde: T^4 tritt an die Stelle von T und λ (Formel 41) an die Stelle des Temperaturleitvermögens.

§ 4. Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit.

Wir haben bisher angenommen, daß der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit völlig vernachlässigt werden kann, ohne zu untersuchen, unter welchen physikalischen Bedingungen eine solche Vernachlässigung statthaft ist. Darum wollen wir nun zum Schluß die Gleichungen unseres Problems durch die Berücksichtigung der Wärmeleitung ergänzen. Wir beschränken uns dabei auf den Fall starker Absorption, der das größte Interesse bietet, denn bei schwacher Absorption wird man die Größe des Strahlungsstromes im allgemeinen ohne Mühe aus den Temperaturen der Wände und der geometrischen Konfiguration abschätzen können.

Die Untersuchung betreffe nur den Gesamtenergiestrom (ohne Rücksicht auf die spektrale Zerlegung der Strahlung), das Stefan-Boltzmannsche Gesetz werde als gültig angenommen und die Absorption sei so stark, daß die Gleichungen (40) auch bei zeitlich veränderlichen Vorgängen eine genügende Annäherung darstellen. Der gesamte Wärmestrom $\mathfrak{W}$ setzt sich dann aus dem Strahlungsstrom $\mathfrak{S}$ und dem Leitungsstrom $\mathfrak{L}$ zusammen, die beide in der Richtung des stärksten Gefälles der Temperatur fließen. Bedeute $\varkappa$ das Wärmeleitvermögen, so gelten also die phänomenologischen Gleichungen

$$(96)\quad \begin{cases} W_x = -(\varkappa + 4\sigma T^3)\dfrac{\partial T}{\partial x}, \qquad W_y = -(\varkappa + 4\sigma T^3)\dfrac{\partial T}{\partial y}, \\ W_z = -(\varkappa + 4\sigma T^3)\dfrac{\partial T}{\partial z}. \end{cases}$$

Die Kontinuitätsgleichung (I) muß durch die Wärmeleitungsglieder ergänzt werden und lautet dann

$$(97)\qquad \frac{\partial U}{\partial t} = -\left(\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z}\right) + 8\pi E,$$

worin U die Bedeutung

$$(98)\qquad U = n^2 a T^4 + \int_0^T c\varrho\, dT$$

hat. Damit sind die ausreichenden Gleichungen für die Bestimmung von T, U und $\mathfrak{W}$ gewonnen. Der stationäre Fall läßt sich ohne weiteres nach den Methoden der Theorie der Wärmeleitung behandeln; denn es wird dann, wenn noch $E = 0$ vorausgesetzt wird, aus (96) und (97)

$$(99)\qquad \nabla^2 \Theta = 0,$$

wobei Θ folgende Funktion der Temperatur ist

$$(100)\qquad \Theta = \varkappa T + \sigma T^4.$$

Ist T für die Begrenzung vorgeschrieben und läßt sich das Wärmeleitungsproblem behandeln, so ist damit auch unser Problem gelöst. Die isothermen Flächen bleiben auch hier Isothermen, aber der Temperaturverlauf ist verändert. Je nach der Größe der Koeffizienten $\varkappa$ und σ nähert sich die Temperaturverteilung den bei ausschließlicher Berücksichtigung der Leitung oder Strahlung gültigen Verhältnissen. Der relative

Einfluß des Strahlungsstromes ist in verschiedenen Teilen des Feldes verschieden, denn er hängt von dem Verhältnis $4\sigma T^3 : \varkappa$ ab (Formel 96). Je höher die Temperatur und je kleiner die Absorption (Formel 41), desto stärker ist der Strahlungsstrom gegenüber dem Leitungsstrom.

Diese Ergebnisse gelten, soweit sie den stationären Zustand betreffen, wenn nur das Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten und der mittleren linearen Abmessung des Feldes eine einigermaßen große Zahl (einige hundert oder mehr) ist. Im Inneren der Sterne, sowohl der Riesensterne von geringer mittlerer Dichte, wie der Zwergsterne von großer mittlerer Dichte, trifft das nach der Eddingtonschen Theorie zu, auch wenn man sich — den Voraussetzungen unserer Theorie entsprechend — auf Gebiete beschränkt, in denen die Dichte als näherungsweise konstant angesehen werden kann.

Eddington gibt für den mittleren Absorptionskoeffizienten den Wert $a = 23 \cdot \varrho$ an.[1]) Mit Hilfe dieser Zahl und auf Grund der Temperatur- und Dichteverteilungen, die sich aus der Eddingtonschen Theorie für das Innere von Sternen ergeben, läßt sich der Ausdruck $4\sigma T^3$ als Funktion des Radius berechnen. Es ergibt sich aus den von Eddington gerechneten Beispielen[2]), daß $4\sigma T^3$ in Riesensternen unabhängig vom Radius ist und den Wert $4{,}3 \cdot 10^8$ g-Kal. cm^{-1} sec^{-1} $grad^{-1}$ hat; in einem Zwergstern von der Masse der Sonne nimmt der Wert vom Zentrum nach außen hin von etwa $8{,}3 \cdot 10^6$ auf etwa $1{,}7 \cdot 10^6$ ab. Diese Zahlen sind sehr groß gegen alle Werte von $\varkappa$, die man kennt (das Wärmeleitvermögen des Silbers beträgt bei gewöhnlichen Temperaturen nur 1,01 in denselben Einheiten); die Wirkung der Wärmeleitfähigkeit ist also im Inneren der Sterne, wie bei den extrem hohen Temperaturen vorauszusehen war, völlig gegen die Wärmestrahlung zu vernachlässigen.

Zusatz bei der Korrektur. Erst nach beendeter Drucklegung der vorstehenden Arbeit sind dem Verfasser durch die Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. Lichtenstein drei wich-

1) A. S. Eddington, a. a. O., S. 377.
2) A. S. Eddington, a. a. O., Tabellen 4 und 8.

tige Abhandlungen von Levi-Civita[1]) über die Theorie der Strahlung bekannt geworden. Die beiden letzten dieser Aufsätze („Sul regime variabile del calore raggiante") behandeln im wesentlichen dasselbe Problem, wie obige Arbeit, und enthalten auch eine Reihe von Resultaten, welche der Verfasser hier auf anderem Wege wiedergefunden hat. In aller Kürze möge darum auf die Berührungspunkte und Verschiedenheiten der beiden Untersuchungen hingewiesen werden.

Levi-Civita beschränkt sich von vornherein auf die Gesamtstrahlung und sieht die Temperatur als die fundamentale Variable an, durch welche die Werte des Emissionskoeffizienten, des Absorptionskoeffizienten und der spezifischen Strahlungsintensität an jeder Stelle des Raumes eindeutig festgelegt sind. Des weiteren geht er, wie der Verfasser, von der Überlegung aus, daß im Strahlungsfelde von räumlich oder zeitlich variabler Temperatur die Strahlung nicht isotrop sein kann. Über die Gesetzmäßigkeit dieser Anisotropie wird aber eine ganz bestimmte Hypothese aufgestellt.

Bedeute nämlich H die Intensität der anisotropen Strahlung, und sei K der Wert, den H in allen Richtungen annehmen würde, wenn an irgendeiner Stelle die Strahlung bei der gleichen Temperatur isotrop wäre — mit anderen Worten: K entspricht dem Anfangsglied unserer Entwicklung (19) —, so wird die Annahme gemacht, daß für H in der Richtung n

$$H = K - 3k\frac{dK}{dn} \tag{1*}$$

gesetzt werden kann; dabei soll k nicht notwendig konstant sein, sondern darf auch eine positive Funktion von T bedeuten.

Auf Grund dieser speziellen, durch die Theorie der Wärmeleitung nahegelegten Hypothese wird nun bewiesen, daß die Größe, die wir als Strahlungsstrom bezeichnet haben, Vektorcharakter hat. Ferner werden unter Benutzung derselben Annahme, in mathematisch strenger Form, Ausdrücke für die in einem bestimmten Raumteil des Mediums enthaltene und für die während einer kleinen Zeit absorbierte Energiemenge abgeleitet, und schließlich wird als allgemeine Gleichung der Strahlung eine Beziehung gewonnen, die mit

1) T. Levi-Civita, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei (V) 23. S. 12—21, 371—379, 453—464. 1914.

unserer Gl. (87) gleichbedeutend ist.[1]) Überträgt man dann die Gültigkeit der Relation (29) — bezw. ihres Analogons für die Gesamtstrahlung — ohne weiteres vom isothermen, stationären Fall auf beliebige Zustände, was nach Levi-Civita statthaft ist, weil die charakteristischen Zustandsgrößen durch die Temperatur allein bestimmt sind, so gelangt man auch zu der (86) analogen Gleichung.[1])

Die vorstehende Untersuchung zeigt, daß die Verhältnisse im beliebigen Strahlungsfelde durch die elementaren Gesetze der Strahlung und geeignete Grenzbedingungen völlig bestimmt sind, so daß eine besondere Hypothese von der Natur der Gleichung (1*) entbehrlich ist. Andererseits geht aus unseren Rechnungen hervor, daß die Levi-Civitasche Annahme für den Grenzfall starker Absorption eine erste Näherung darstellt, und sie zeigen, welchen Wert der Koeffizient k in Gl. (1*) dann annimmt. Ein Vergleich der Gleichung (5′) bei Levi-Civita mit unseren Beziehungen (40) und (41) lehrt nämlich, daß k konstant und $= 1/3\,a$ zu setzen ist.

Im übrigen bedarf es wohl kaum einer Erwähnung, daß in der Untersuchung von Levi-Civita, auf Grund der einmal ausgesprochenen Hypothese, eine Strenge der mathematischen Deduktion eingehalten wird, die in der vorliegenden Arbeit nicht angestrebt wurde.

Leipzig, im Mai 1922.

---

1) Wenn man (87) (bzw. 86) auf die Gesamtstrahlung bezieht, d. h. also nach ν integriert denkt, und $\mathfrak{E}_\nu = 0$ setzt.

(Eingegangen 9. Mai 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. | System Gaede, D.R.P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Konstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen.